COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 JUILLET 1901.

PRÉSIDENCE DE M. FOUQUÉ.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Note de M. **Berthelot** *accompagnant la présentation de son Ouvrage sur les carbures d'hydrogène.*

« Le nouvel Ouvrage, en 3 Volumes gr. in-8°, que je présente aujourd'hui à l'Académie a pour titre : « Les Carbures d'hydrogène, 1851-1901 ». Il contient la réunion des expériences et des recherches que j'ai exécutées sur les carbures d'hydrogène, et principalement sur leur synthèse depuis les éléments, synthèse qui est le pivot de toutes les autres en Chimie organique. La formation de l'acétylène, de l'éthylène, du formène et de la benzine, les quatre carbures fondamentaux, celle des carbures pyrogénés,

les méthodes générales propres à hydrogéner les carbures et les autres composés organiques, la synthèse des alcools, etc., n'ont cessé de me préoccuper depuis un demi-siècle. Mes premiers travaux à cet égard datent de l'année 1851, et les derniers de l'année 1901. Leur exposition était dispersée dans une multitude de Mémoires, consignés dans des Recueils multiples, variété de publications où il est à peu près impossible de retrouver l'ensemble de mes recherches, ou d'en apercevoir l'enchaînement méthodique et les idées directrices. C'est ce qui m'a engagé à les reproduire en un tout coordonné, comprenant d'ailleurs uniquement la reproduction de mes propres Mémoires, sous la forme même où ils ont été publiés.

» Le présent Ouvrage comprend 1442 pages, distribuées en 3 volumes gr. in-8°, et imprimés avec la perfection ordinaire qui caractérise les publications de M. Gauthier-Villars.

» Tome I. — *L'acétylène : Synthèse totale des carbures d'hydrogène.*

» Tome II. — *Les carbures pyrogénés. Séries diverses : propylique, allylique, camphénique.*

» Tome III. — *Combinaison des carbures d'hydrogène avec l'hydrogène, l'oxygène, les éléments de l'eau.*

» Peut-être me sera-t-il permis de rappeler que la découverte de la synthèse des carbures d'hydrogène et des alcools, que j'ai réalisée à partir de l'année 1854, jointe à la découverte des alcools polyatomiques, glycérine, mannite et matières sucrées, et à la synthèse des corps gras neutres, réalisées par mes expériences en 1854 et 1855, ont fondé l'unité définitive de la Chimie organique. Les liens compréhensifs établis par ces découvertes entre les diverses classes de principes carbonés, renfermés au sein des végétaux et des animaux, ont concouru à constituer les cadres généraux de cette science, jusque-là disséminée, à la façon d'une histoire naturelle, dans l'étude de groupes divers entre lesquels n'existaient aucunes relations autres que celles de leur origine commune au sein des êtres organisés. Ç'a été le point de départ des travaux accumulés des nouvelles générations de chimistes, qui ont réussi depuis lors à décupler l'étendue de la Chimie organique.

» A cet égard, j'espère que la présente publication, qui résume toute une vie scientifique, présentera quelque intérêt, à la fois pour les spécialistes d'aujourd'hui et pour les personnes curieuses de connaître la marche générale de l'esprit humain dans la recherche de la vérité. »

M. le **Président** remercie M. Berthelot au nom de l'Académie et s'exprime en ces termes :

« L'Ouvrage dont M. Berthelot fait hommage à l'Académie, et dont nous le remercions, est un trésor dans lequel sont méthodiquement rangées des richesses scientifiques d'une valeur incomparable.

» Toutes les découvertes de notre illustre Confrère ne sont pas, cependant, consignées dans ces Volumes; il a abordé d'autres genres d'études dans lesquels il s'est montré non moins génial; mais c'est dans ses synthèses organiques qu'il a rivalisé le plus victorieusement avec la nature, multipliant ses procédés créateurs, et atteignant avec une rare perfection le but de ses plus mystérieuses opérations.

» M. Berthelot est l'une de nos gloires les plus incontestées; sa renommée est universelle.

» Aussi, votre Président pour l'année 1901, qui fut jadis son condisciple sur les bancs du Collège Henri IV, est-il heureux d'avoir à célébrer la grandeur de l'œuvre qu'il a accomplie. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouveaux dérivés du benzylcamphre et du benzylidènecamphre.* Note de MM. **A. Haller** et **J. Minguin**.

« Dans notre dernière Communication [1], nous avons montré : 1° qu'en faisant agir de l'acide bromhydrique à froid sur le benzylidènecamphre, on obtient du benzylcamphre monobromé de la formule

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH.CHBrC^6H^5\\ |\\ CO\end{array}\right. ;$$

2° qu'en opérant, au contraire, à chaud et en vase clos, il se forme un mélange de deux acides ayant respectivement les deux formules

$$\underset{\text{I.}}{C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH=CHC^6H^5\\ COOH\end{array}\right.},\qquad \underset{\text{II.}}{C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2.CHOHC^6H^5\\ COOH\end{array}\right.};$$

3° que ces mêmes acides prennent naissance en soumettant le benzylcamphre monobromé à l'action de la potasse alcoolique. Nous pouvons ajouter que la formation des deux acides aux dépens du dérivé bromé se

(1) *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1362.

réalise mieux en employant une solution d'ammoniaque dans l'alcool, évaporant, reprenant par l'eau et sursaturant la solution au moyen de l'acide sulfurique. Le précipité visqueux est ensuite mis à cristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, ce qui permet de séparer assez facilement la majeure partie de l'acide II cristallisé de l'acide I visqueux.

» *Acide phénylbromohomocampholique :* $C^8H^{14}\begin{cases} CH^2 - CHBr.C^6H^5 \\ COOH \end{cases}$. — Dans la même Communication que nous venons de rappeler, nous avons, en outre, fait voir qu'il était possible de passer de l'acide II à l'acide I en éthérifiant la première de ces molécules au moyen de l'alcool méthylique et de l'acide chlorhydrique. Au lieu d'obtenir l'éther de l'acide mis en œuvre, on isole l'éther de l'acide I; une simple saponification suffit pour retomber sur cet acide visqueux.

» Comme l'indique sa formule, ce corps renferme une chaîne latérale non saturée. La propriété qu'il possède de s'additionner à froid de l'acide bromhydrique, quand on l'agite avec une solution de cet hydracide dans l'acide acétique cristallisable, justifie cette manière de voir. Ajoutons que dans cette réaction d'addition il se forme en même temps de petites quantités de bromure de benzyle reconnaissable à son odeur.

» L'acide phénylbromohomocampholique, qui prend naissance suivant la réaction :

$$C^8H^{14}\begin{cases} CH = CH - C^6H^5 \\ COOH \end{cases} + HBr = C^8H^{14}\begin{cases} CH^2 - CHBr.C^6H^5 \\ COOH \end{cases}$$

constitue des cristaux durs et blancs, solubles dans l'alcool, le benzène, le toluène, l'éther, et fondant à 135°. Son pouvoir rotatoire pris au sein du toluène est $[\alpha]_D = +44°,8$.

» Chauffé à 100°, avec une solution d'acide bromhydrique dans l'acide acétique, cet acide bromé régénère, non pas l'acide I, à chaîne latérale non saturée, mais l'acide hydroxylé II.

» Traité par une solution alcoolique de potasse, il fournit un mélange d'acide visqueux I et d'acide cristallisé II.

» *Benzylcamphres bromés* $C^8H^{14}\begin{cases} CBr.CH^2.C^6H^5 \\ | \\ CO \end{cases}$. — Ces composés ont été obtenus en chauffant au bain-marie 40^{gr} de benzylcamphre droit dissous dans 100^{gr} de sulfure de carbone, avec 26^{gr} de brome. On arrête l'opération quand il ne se dégage plus d'acide bromhydrique; on évapore, on lave le résidu avec de l'eau et l'on fait finalement cristalliser le produit

dans un mélange d'alcool et d'éther. La bouillie cristalline qu'on obtient est essorée et la partie solide est de nouveau purifiée par cristallisation dans l'alcool étendu d'éther. On a ainsi de grands prismes de 93°10 appartenant au système orthorhombique. Pour $b = 1000$, $h = 642,6$. Les faces observées sont mh_3, g_1, $e_1 e_2$.

» Ce corps fond à 94°-95° et possède, dans l'alcool, le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +61°$. Sa composition répond à celle d'un benzylcamphre bromé isomère de celui qu'on obtient par addition directe de l'acide bromhydrique au benzylidènecamphre. Vis-à-vis de la potasse alcoolique, il se comporte d'ailleurs différemment, en donnant non pas les acides I et II, mais en régénérant simplement le benzylidènecamphre.

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CBr.CH^2.C^6H^5 \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + KHO = KBr + C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} C = CH.C^6H^5 \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$$

avec son point de fusion de 98°, et son pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +423°,34$.

» Ce départ d'acide bromhydrique peut d'ailleurs se faire sous l'action de la chaleur seule. Si, en effet, on maintient en fusion pendant quelque temps ce benzylcamphre monobromé, il perd entièrement son acide bromhydrique et il reste du benzylidènecamphre fondant à 98°.

» L'acide bromhydrique est sans action à 100° sur ce dérivé bromé. Il ne subit donc pas la rupture d'un des noyaux comme le fait son isomère. Réduit au sein de l'alcool par du zinc et de l'acide chlorhydrique, il régénère du benzylcamphre fondant à 52°.

» *Benzylcamphre bromé* $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CBr.CH^2C^6H^5 \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$ *stéréo-isomère*. — La préparation du composé que nous venons de décrire est accompagnée de la production de corps visqueux qui, abandonnés à eux-mêmes, finissent par se prendre en un magma cristallin dont on retire, après un traitement approprié, des cristaux fondant à 90°-91° et possédant dans l'alcool le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +20°$.

» La forme cristalline de ce nouveau corps est nettement différente de celle du dérivé bromé signalé plus haut, et comme il a la même composition centésimale, il ne saurait être qu'un stéréo-isomère de ce composé. A l'égard de la potasse alcoolique, il se comporte d'ailleurs comme lui et fournit du benzylidènecamphre fondant à 98° et ayant le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +444°$.

» Chauffé pendant quelque temps, il perd également de l'acide bromhydrique en régénérant le même benzylidènecamphre.

» Ces benzylcamphres bromés paraissent donc se comporter comme le produit d'addition de la benzylidènementhone avec l'acide bromhydrique, de M. Wallach et de M. Martine ([1]), composé qui cède aussi facilement les éléments de l'hydracide quand on le traite par de l'alcoolate de soude.

» *Benzylidènecamphres ortho et parabromés* $C^8H^{14}\langle\begin{smallmatrix} C = CH - C^6H^4Br \\ | \\ CO \end{smallmatrix}$. — Quand on fait agir sur 40gr de benzylcamphre 52gr de brome, que le benzylcamphre soit en dissolution dans le sulfure de carbone ou à l'état solide, on obtient un produit visqueux qu'il n'a pas été possible de faire cristalliser. Pour en extraire un produit défini, on le chauffe dans un appareil à reflux avec une dissolution alcoolique de potasse, et après avoir séparé le bromure de potassium, on verse la solution dans l'eau. Il se précipite un corps visqueux qui se solidifie à la longue. On reprend par l'alcool bouillant, qui par refroidissement laisse déposer des cristaux peu solubles dans l'alcool froid, mais très solubles dans le benzène à la température ordinaire.

» Ces cristaux se présentent sous la forme de prismes orthorhombiques de 102°,12′ dans lesquels pour $b = 1000$, $h = 1101,5$. Les faces observées sont b_1, c_1, a_2. Ils fondent à 129°-130°. Leur pouvoir rotatoire spécifique dans le toluène $[\alpha]_D = +315°$.

» Ce dérivé est accompagné d'un autre fondant à 105° et se présentant sous la forme de prismes monocliniques de 92°,30′. Inclinaison 11°,28′. Pour $b = 1000$, $h = 391,8$. Les faces observées sont $pmg_1, g_3, h_1, e_1, 2\frac{1}{2}$. Son pouvoir rotatoire dans le toluène $[\alpha]_D = +283°$.

» Ces deux composés se forment aussi quand on soumet le benzylcamphre monobromé $C^8H^{14}\langle\begin{smallmatrix} CBr - CH^2 - C^6H^5 \\ | \\ CO \end{smallmatrix}$ à l'action du brome et qu'on traite le produit de la réaction par de la potasse alcoolique. Il est donc probable que dans l'action directe du brome sur le benzylcamphre il se forme les dérivés bibromés $C^8H^{14}\langle\begin{smallmatrix} CBr - CH^2 - C^6H^4Br \\ | \\ CO \end{smallmatrix}$ qui, soumis à l'influence de la potasse alcoolique, perdent les éléments de l'acide bromhydrique et donnent naissance aux benzylidènecamphres bromés.

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 40.

On a soumis les deux benzylidènecamphres bromés à l'action oxydante du permanganate de potasse, l'un de nous ayant démontré que le benzylidènecamphre lui-même est scindé par cet oxydant en acide camphorique et acide benzoïque.

» Le dérivé bromé fondant à 130° donne, dans ces conditions, de l'acide camphorique et de l'acide *bromobenzoïque para,* tandis que son isomère, fondant à 105°, fournit également de l'acide camphorique et de l'acide *orthobromobenzoïque*. Ces deux composés ont donc respectivement les constitutions suivantes :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C = CH\langle\;\rangle Br\\ |\\ CO\end{array}\right., \qquad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C = CH\langle\;\rangle\\ |\qquad\quad Br\\ CO\end{array}\right..$$

» Bien que leur mode de formation et leur pouvoir rotatoire très élevé ne laissent aucun doute sur leur fonction comme benzylidènecamphres substitués, nous avons cru devoir confirmer cette fonction par des réactions déjà appliquées au produit non substitué ([1]). Nous avons donc mis le dérivé parabromé en contact prolongé avec de l'acide acétique saturé d'acide bromhydrique et avons obtenu un produit visqueux bibromé qui, traité par de la potasse alcoolique ou par de l'acide bromhydrique acétique à 100°, nous a fourni un acide $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2.CH\,OH\,C^6H^4Br\\ CO\,OH\end{array}\right.$ fondant à 100° et ayant comme pouvoir rotatoire dans le toluène $(\alpha)_D = +57°,3'$. Il y a donc un parallélisme complet entre les réactions auxquelles donne lieu le benzylidènecamphre parabromé et celles qui sont caractéristiques pour le même composé non bromé.

» En résumé, il résulte de l'ensemble des recherches qui font l'objet de cette Note :

» 1° Que l'acide non saturé $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH = CH.C^6H^5\\ CO\,OH\end{array}\right.$ qui prend naissance quand on traite le benzylidènecamphre à chaud par de l'acide bromhydrique, ou le benzylcamphre bromé $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH.CH\,Br.C^6H^5\\ |\\ CO\end{array}\right.$ par de la potasse ou de l'ammoniaque alcoolique, fixe une molécule d'acide bromhydrique pour fournir l'acide bromé $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2.CH\,Br\,C^6H^5\\ CO\,OH\end{array}\right.$;

([1]) *Comptes rendus,* t. CXXX, p. 1361.

» 2° Que cet acide bromé, chauffé avec de l'acide bromhydrique en solution acétique, donne naissance à de l'acide $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CH^2-CHOHC^6H^5 \\ CO\,OH \end{matrix}\right.$;

» 3° Qu'en faisant agir une molécule de brome sur du benzylcamphre droit on obtient deux benzylcamphres bromés stéréo-isomères

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CBr.CH^2.C^6H^5 \\ | \\ CO \end{matrix}\right.,$$

différant du benzylcamphre bromé $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CH\,CH\,Br.C^6H^5 \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$ en ce que, traités par de la potasse alcoolique, ils régénèrent tous deux le benzylidènecamphre avec ses propriétés primitives;

» 4° Qu'en bromant davantage le benzylcamphre on obtient transitoirement des dérivés dibromés qui, par action de la potasse alcoolique, fournissent deux benzylidènecamphres ortho et parabromés dans le noyau benzénique;

» 5° Que le dérivé parabromé soumis à l'action de l'acide bromhydrique à 100° donne naissance à un acide bromophényloxyhomocampholique $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CH^2.CH\,OH.C^6H^4Br \\ CO\,OH \end{matrix}\right.$, et se comporte, par conséquent, vis-à-vis des hydracides, comme le benzylidènecamphre lui-même. »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *La pression osmotique et son rôle de défense contre le froid dans la cellule vivante.* Note de M. **d'Arsonval.**

« A différentes reprises, dans mes Communications sur l'air liquide, j'ai montré que les tissus animaux ou végétaux refroidis à son contact deviennent très durs et extrêmement friables, ce qui permet de les pulvériser avec une grande facilité.

» D'autre part, j'ai montré que la levure de bière, le bacille pyocyanique et différents microbes pathogènes ne perdent pas leur vitalité, même après un séjour de plusieurs semaines dans l'air liquide.

» Divers expérimentateurs ont constaté également la résistance, à des températures moins basses, de certaines cellules et des microorganismes en général.

» Du rapprochement de ces deux faits on est en droit de conclure, ce me semble, que le froid n'ayant pas fait éclater la cellule, son contenu liquide n'a pas dû être solidifié malgré ces énormes abaissements de température.

» Comment peut-on expliquer cette résistance à la congélation qui semble paradoxale?

» Le fait devient moins étonnant si l'on tient compte de l'énorme pression osmotique qui existe dans les petites cellules.

» Les remarquables travaux de M. Hugo de Vries, entre autres, nous ont appris que ces pressions peuvent atteindre, et même dépasser 160 atmosphères dans les cellules volumineuses de l'*Aspergillus niger* et du *Penicillium glaucum*.

» Ces pressions augmentent avec une rapidité prodigieuse à mesure que le diamètre des cellules diminue. La force osmotique, combinée avec la tension superficielle, permet d'affirmer que la pression à l'intérieur des microorganismes doit se chiffrer par des milliers d'atmosphères.

» Or on sait, notamment par les expériences classiques de Mousson et d'Amagat, qu'on peut abaisser, pour ainsi dire, indéfiniment le point de solidification de l'eau en exerçant sur elle des pressions croissant avec l'abaissement de température.

» Il en résulte que l'eau enfermée dans une cellule vivante est dans les mêmes conditions physiques que l'eau enfermée sous pression dans les blocs d'acier de Mousson et d'Amagat; il n'est donc pas étonnant qu'elle ne puisse se congeler.

» Si ce raisonnement est vrai, on doit pouvoir tuer par le froid une cellule vivante quelconque en abaissant préalablement sa tension osmotique.

» C'est ce que j'ai vérifié pour la cellule de levure de bière.

» En plongeant préalablement la levure de bière dans des solutions hypertoniques de chlorure de sodium, de nitrate de potasse ou de glycérine, incapables de la tuer, mais diminuant énormément sa tension osmotique, elle ne résiste plus à l'abaissement de température produit par l'air liquide.

» Je n'ai pu encore réaliser les mêmes conditions pour les cellules microbiennes, beaucoup plus petites, où la tension osmotique atteint des valeurs énormes. Nul doute qu'on ne puisse y arriver en choisissant convenablement les liquides destinés à abaisser la tension osmotique cellulaire par des tâtonnements successifs, forcément très longs.

» Quoi qu'il en soit, il me semble que, dès maintenant, on est en droit d'affirmer que la pression osmotique joue un rôle considérable dans la lutte contre le froid que soutient plus ou moins victorieusement la cellule vivante, tant animale que végétale. C'est une arme de plus qu'il faut ajouter à l'arsenal si varié des défenses de l'organisme.

» Il est même possible de déterminer la valeur de la pression osmotique pour une cellule donnée en mesurant la température où son contenu se solidifie, c'est-à-dire la température où elle perd sa vitalité. Je reviendrai ultérieurement sur ces divers points pour mieux préciser tout ce que cette Note préliminaire présente d'incomplet. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **Ernest Cuyer** soumet au jugement de l'Académie un Mémoire « Sur un nouvel appareil d'aviation ».

(Commissaires : MM. Maurice Lévy, Mascart, Appell.)

CORRESPONDANCE.

ASTRONOMIE. — *Nébuleuses nouvelles, découvertes à l'Observatoire de Paris* [1] (*équatorial de la tour de l'Ouest*). Note de M. **G. Bigourdan**, communiquée par M. Lœwy.

Numéros.	Ascension droite. 1900,0	Déclinaison. 1900,0	Dates de la découverte, de la description. — Remarques.
	h m s	° ′	
414.	14. 5.15	+18.10	1898 mai 23. — Gr. 13,3. Objet nettement nébuleux, de 20″ à 25″ d'étendue, mais qui est assez stellaire. Sans doute identique à 274 Javelle = 982 *Index Cat.*
415.	14. 5.20	+18.12	1898 mai 23. — Gr. 13,3-13,4. Objet demi-nébuleux, demi-stellaire et d'environ 20″ d'étendue. Sans doute identique à 275 Javelle = 983 *Index Cat.*
416.	14. 7.27	+16.20	1894 mai 26. — Objet entrevu seulement; par rapport à 5504 N.G.C. il est vers $p = 340°$, $d = 1',5$ à $1',8$.

[1] Cette liste fait suite à celles des pages 1094 et 1465 du Tome CXXXII, et de la page 26 du Tome CXXXIII des *Comptes rendus*.

Numéros.	Ascension droite. 1900,0	Déclinaison. 1900,0	Dates de la découverte, de la description. — Remarques.
	h m s	° ′	
417.	14.11.49	+79. 6	1884 août 22, et 1900 avril 24. — Objet excessivement faible, entrevu seulement.
418.	14.12.27	+40.10	1900 avril 24. — Gr. 13,4-13,5. Objet assez nébuleux, d'aspect un peu granuleux et de 30″ environ d'étendue.
419.	14.13.28	+26.51	1898 juin 23. — Gr. 13,3. Néb. d'environ 35″ de diamètre, plus brillante vers le centre, avec condensation granuleuse, qui ressort assez bien.
420.	14.13.54	+26.50	1898 juin 23. — Gr. 13,4-13,5. Néb. de 40″ d'étendue, assez granuleuse, sans point qui ressorte bien.
421.	14.30. 1	+79.20	1887 juillet 11. — Gr. 13,3. Amas allongé vers $p=90°$, de 1′ de long sur 40″ de large, et qui paraît entremêlé de nébulosité.
422.	14.39.33	+12.33	1898 avril 12. — Gr. 13,3-13,4. Néb. assez diffuse, arrondie, 35″ de diamètre, avec région centrale granuleuse, qui ressort assez bien.
423.	14.58.15	+49.30	1898 mai 23. — Gr. 13,4-13,5. Néb. diffuse, assez granuleuse, de 30″ à 40″ d'étendue, à peine plus brillante au centre.
424.	16.13.16	+62.48	1888 août 31, etc. — Gr. 13,3. Néb. de 30″ de diam., qui ne peut être 6111 N.G.C., car il n'y a pas d'étoile double dans son voisinage; sans doute identique à 1210 *Index Cat.*
425.	16.33.39	+36.17	1895 juin 28. — Gr. 13,5. Trace de nébulosité, entrevue seulement.
426.	16.34.24	+36.11	1886 août 28, etc. — Gr. 13,4-13,5. Néb. diffuse, parfois granuleuse, et d'env. 30″ de diamètre. Une étoile 12,3 est vers $p=125°$, $d=2',2$.
427.	16.48.19	+ 2.29	1886 juillet 2, etc. — Gr. 13,5. Trace excessivement faible de nébulosité.
428.	17.13. 8	+45.58	1897 juin 1. — Objet d'aspect assez nébuleux; paraît être un petit amas dans lequel on distingue une étoile double (13,3 et 13,4, $p=270°$, $d=12''$ à $15''$).
429.	17.14. 9	+57.29	1888 sept. 5, etc. — Gr. 13,4-13,5. Néb. très diffuse, de 40″ d'étendue, très difficile à voir à cause d'une étoile 12,5 située à $p=100°$, $d=0'5$.
430.	17.14. 9	+57.26	1891 sept. 6. — Gr. 13,4-13,5. Paraît être un amas entremêlé de nébulosité.
431.	17.44.12	+55.49	1890 oct. 13. — Gr. 13,4-13,5. Étoile d'aspect un peu nébuleux.
432.	17.44.29	+55.55	1890 oct. 13. — A cette position on soupçonne deux objets demi-nébuleux, demi-stellaires, entrevus seulement.

Rectifications et remarques.

N.G.C.	Correction de N.G.C. Æ.	Décl.	Coordonnées pour 1900,0. Æ.	Décl.	Dates des observations.
	m s	′	h m s	° ′	
6579...	—0.12	»	18. 8. 5	+21.26	1885 juin 11.
6580...	—0.12	»	18. 8. 7	+21.26	1885 juin 11.
6582...	+0.12	»	18. 8.35	+49.53	1892 août 14.
6585...	+0.10	»	18. 9. 4	+39.36	1890 juillet 14.
6592...	+0.14	»	18. 8.49	+61.24	1890 oct. 3.
6600...	+0.10	»	18.11.46	+25. 2	1886 juillet 1.
6609...	+0.14	»	18.11.28	+61. 7	1890 oct. 2.
6612...	+0.11	»	18.12.40	+36. 3	1897 juillet 3.
6621...	—0.20	»	18.13.20	+68.21	1891 août 28.
6622...	—0.20	»	18.13.24	+68.21	1891 août 28.
6650...	+0.11	»	18.25.53	+67.58	1897 nov. 25.
6651...	+0.34	»	18.25.59	+71.31	1897 juillet 3.
6666...	+0.32	»	18.31.38	+33.29	1897 juillet 3.
6676...	+0.13	»	18.33.13	+66.52	1891 sept. 5.
6677...	+0.19	»	18.33.42	+67. 1	1891 sept. 5.
6685...	»	— 5	18.36.42	+39.53	1888 août 2.
6686...	»	— 4	18.36.51	+40. 3	1888 août 2.
6687...	—0.12	»	18.36. 0	+59.33	1891 août 14.
6688...	»	— 5	18.37.10	+36.11	1886 juillet 28.
6732...	+0.15	»	18.54. 1	+52.14	1888 sept. 8.
6757...	+0.24	»	19. 3. 7	+55.34	1888 sept. 5.
6762...	+0.15	»	19. 4.52	+63.47	1889 août 29.
6781...	»	+ 4	19.13.26	+ 6.25	1884 juillet 1.
6785...	+0.13	»	19.15.41	— 1.19	1884 juin 22.
6796...	+0.14	»	19.20.12	+60.57	1888 sept. 8.
6817...	+0.11	»	19.36. 8	+62. 9	1889 août 30.
6825...	—0.15	»	19.40.55	+63.50	1889 août 30.
6829...	—0.15	»	19.45.24	+59.40	1889 août 30.
6831...	—0.11	»	19.46.14	+59.39	1889 août 30.
6866...	»	+15	20. 0.30	+44. 3	1891 oct. 17.
6869...	—0.17	»	19.59.49	+65.59	1890 sept. 12.
6888...	—0.20	»	20. 8.29	+38. 7	1895 oct. 18.

ASTRONOMIE. — *Observations de la comète Hall* 1901 (*a*), *faites à l'Observatoire de Rio-de-Janeiro* (équatorial de $0^m,14$). Note de M. **H. Morize**, présentée par M. Lœwy.

Dates. 1901.	Étoiles.	Temps moyen de Rio.	Étoile.-Comète. Δα.	Δδ.	Comparaisons.
		h m s	s	′ ″	
Mai 4....	1702 Stone	6.40.22	−49,8	+14.10,0	4:4
Mai 7....	1431 BAC	6.56.15	+24,3	− 2.58,7	5:5

Positions moyennes des étoiles de comparaison.

Étoiles.	α moyenne pour 1901,0.	Réduction au jour.	δ moyenne pour 1901,0.	Réduction au jour.
	h m s	s	° ′ ″	
1702 Stone......	3.57.32,07	+0,53	−0.32. 9,7	−4,5
1431 BAC.......	4.32. 7,72	+0,62	+0.47.52,5	−6,2

Positions apparentes de la comète.

Dates.	α apparente.	Log. fact. parallaxe.	δ apparente.	Log. fact. parallaxe.
	h m s		° ′ ″	
Mai 4..........	3.56.42,8	9,7313	−0.18. 4,2	−0,5324
Mai 7..........	4.32.32,6	9,7299	+0.44.47,6	−0,5363

» La comète, annoncée par un télégramme du Cap en date du 26 avril, n'a pu être vue à l'observatoire de Rio que le 2 mai, au crépuscule, et assez bas sur l'horizon. Malheureusement, deux palmiers situés dans le voisinage et dans la direction du rayon visuel ont rendu presque impossibles les observations à l'équatorial, et les deux déterminations faites l'ont été très près de l'horizon, quand, en vertu du mouvement diurne, la comète se présentait au-dessous de la touffe de feuilles.

Aspect physique.

» 2 mai. — Comète très brillante, noyau un peu diffus de grandeur $1\frac{1}{2}$; queue bifurquée, courbe, avec centre du côté sud. Du côté sud du noyau part une faible troisième queue excentrique aux deux autres.

» 4 mai. — Comète plus brillante que les jours précédents, noyau de 1re grandeur. La queue paraît avoir 10° à 12° de longueur et est plus droite.

» 7 mai. — Noyau plus faible, bien que les queues continuent encore à s'allonger. Une troisième queue, apparue du côté sud du noyau le 5, paraît former un angle de 40° avec la queue double. »

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Observations du Soleil, faites à l'Observatoire de Lyon (équatorial Brünner de* $0^{m},16$*), pendant le premier trimestre de* 1901. Note de M. **J. Guillaume**, présentée par M. Mascart.

« Ces observations sont résumées en trois Tableaux.

» Le *premier* donne, à droite de l'indication du mois, le nombre proportionnel des jours sans taches; les colonnes successives renferment les dates extrêmes d'observation, le nombre d'observations de chaque groupe, le moment du passage au méridien central du disque solaire (en jour et fraction de jour, temps civil de Paris), les latitudes moyennes, les surfaces moyennes des groupes de taches exprimées en millioniėmes de l'aire d'un hémisphère et réduites au centre du disque; à la fin de chaque mois, on a indiqué le nombre de jours d'observation et la latitude moyenne de l'ensemble des groupes observés dans chaque hémisphère.

» Le *deuxième Tableau* donne les nombres mensuels de groupes de taches contenus dans des zones consécutives de 10° de largeur et les surfaces mensuelles des taches.

» Le *troisième*, enfin, renferme des données analogues pour les régions d'activité du Soleil, c'est-à-dire pour les groupes de facules contenant ou non des taches; dans ce dernier Tableau, les surfaces mensuelles des facules, toujours réduites au centre du disque, sont exprimées en millièmes de l'hémisphère.

» Il y a eu 55 jours d'observation dans ce trimestre.

» Les principaux faits qui résultent des observations sont les suivants :

» *Taches*. — Les taches ont diminué tant en nombre qu'en étendue; on a, en effet, cinq groupes et une surface totale de 130 millioniėmes au lieu de neuf groupes et 436 millioniėmes notés précédemment (voir *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 621).

» La répartition des groupes de taches entre les deux hémisphères est de trois au Sud au lieu de six, et de deux au Nord au lieu de trois; on n'a noté aucune tache au nord de l'équateur durant les deux mois de janvier et de février.

» Le mois de février a présenté un minimum très accentué, mais qui n'est peut-être pas le minimum absolu de la période; c'est ce que montreront les résultats des observations ultérieures.

» D'autre part, le nombre de jours sans taches a encore augmenté, 44 au lieu de 27, d'où pour ce trimestre un nombre proportionnel de 0,80 au lieu de 0,51 noté dans le dernier trimestre de 1900.

» *Régions d'activité.* — De même que les taches, les facules ont encore diminué : au total, on a 25 groupes et une surface de 6,4 millièmes au lieu de 29 groupes et 14,7 millièmes dans le précédent trimestre. Leur répartition de part et d'autre de l'équateur est de 15 groupes au lieu de 16 au Sud, et de 10 au lieu de 13 au Nord.

» En ce qui concerne les facules, le *minimum* paraît avoir eu lieu en janvier.

TABLEAU I. — *Taches.*

Dates extrêmes d'observ.	Nombre d'observations.	Pass. au mér. central.	Latitudes moyennes S.	Latitudes moyennes N.	Surfaces moyennes réduites.
Janvier 1901. — 0,90					
14	1	13,0	—10°,5		7
	21 j.		—10°,5	»	7
Février 1901. — 0,76					
5-12	4	9,5	— 8°		5
	17 j.		— 8°,0	»	5
Mars 1901. — 0,65					
6- 9	4	5,2		+ 1°,5	39
8- 9	2	5,6		+ 8	63
2- 7	4	8,5	— 5°		16
	17 j.		— 5°,0	+ 4°,7	118

TABLEAU II. — *Distribution des taches en latitude.*

1901.	Sud. 90°-40°.	Sud. 40°-30°.	Sud. 30°-20°.	Sud. 20°-10°.	Sud. 10°-0°.	Sud. Somme.	Nord. Somme.	Nord. 0°-10°.	Nord. 10°-20°.	Nord. 20°-30°.	Nord. 30°-40°.	Nord. 40°-90°.	Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
Janvier....	»	»	»	1	»	1	»	»	»	»	»	»	1	7
Février....	»	»	»	»	1	1	»	»	»	»	»	»	1	5
Mars......	»	»	»	»	1	1	2	2	»	»	»	»	3	118
Totaux ..	»	»	»	1	2	3	2	2	»	»	»	»	5	130

TABLEAU III. — *Distribution des facules en latitude.*

1901.	Sud. 90°-40°.	Sud. 40°-30°.	Sud. 30°-20°.	Sud. 20°-10°.	Sud. 10°-0°.	Sud. Somme.	Nord. Somme.	Nord. 0°-10°.	Nord. 10°-20°.	Nord. 20°-30°.	Nord. 30°-40°.	Nord. 40°-90°.	Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
Janvier.....	4	»	»	»	2	6	1	1	»	»	»	»	7	0,9
Février	»	1	»	»	»	1	7	5	»	»	»	2	8	2,2
Mars.......	2	»	1	1	4	8	2	2	»	»	»	»	10	3,3
Totaux...	6	1	1	1	6	15	10	8	»	»	»	2	25	6,4

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur les réseaux conjugués de courbes orthogonales et isothermes*. Note de M. **Demartres**.

« I. Une surface étant divisée en carrés par les courbes $u = \text{const.}$, $v = \text{const.}$, nous dirons que ces courbes forment un *réseau conjugué* s'il existe une même relation, constante sur toute la surface, entre leurs courbures géodésiques $\frac{1}{\rho_u}$, $\frac{1}{\rho_v}$. L'élément linéaire de la surface, dans un pareil système de coordonnées, est le suivant

$$ds^2 = \frac{du^2 + dv^2}{(Au + Bv + C)^2}, \tag{1}$$

$$A'u + B'v + C' = 0, \tag{2}$$

A, B, C étant trois fonctions d'un paramètre t, satisfaisant à la condition (2), où les accents représentent des dérivées. La variable t pouvant être choisie comme on voudra, il n'y a ici, en réalité, que deux fonctions arbitraires. On a d'ailleurs les trois formules suivantes, pour déterminer les courbures $\frac{1}{\rho_u}$, $\frac{1}{\rho_v}$ et la courbure totale $\frac{1}{R_1 R_2}$

$$\frac{1}{\rho_u} = -A, \qquad \frac{1}{\rho_v} = B, \tag{3}$$

$$-\frac{1}{R_1 R_2} = \frac{(A'^2 + B'^2)(Au + Bv + C) + (A^2 + B^2)(A''u + B''v + C)}{A''u + B''v + C}, \tag{4}$$

la dernière pouvant être, au besoin, rendue homogène en vertu de l'équation (2).

» II. On peut se proposer des questions de nature très diverse, au sujet des réseaux conjugués; chercher, par exemple, tous les réseaux appartenant à une classe spéciale de surfaces, ou encore se demander sur quelles surfaces des courbes remarquables, telles que les lignes de courbure, formeront un réseau conjugué.

» On peut aussi se donner *a priori* une loi simple relative aux courbures géodésiques, et déterminer les surfaces et les réseaux correspondants. Si, par exemple, on veut que ces courbures conservent un rapport constant, on est conduit immédiatement au théorème suivant :

» *Pour qu'une surface soit de révolution, il faut et il suffit qu'elle soit*

divisée en carrés par deux familles de lignes dont les courbures soient dans un rapport constant; toute surface de révolution admet une infinité de pareils systèmes, les courbes qui les composent sont des loxodromies.

» *L'alysséide est caractérisée par le fait que, dans chaque reseau, chacune des deux courbes géodésiques, séparément, reste constante.*

» Il est clair que les surfaces applicables sur les surfaces de révolution peuvent admettre d'autres réseaux conjugués correspondant à une autre relation entre les courbures; nous laisserons de côté, pour le moment, cette question, qui donne lieu à d'assez longs développements.

» III. Il y aurait intérêt à connaître tous les réseaux conjugués appartenant aux surfaces de courbure totale constante, et cette recherche paraît présenter peu de difficulté. En effet, la relation (4) fournit alors entre u, v une relation linéaire qui, en raison de la condition (2), doit se réduire à une identité; en écrivant qu'il en est ainsi, on est conduit à deux équations linéaires du second ordre qui permettent de déterminer les fonctions A, B, C. Une fois ces fonctions connues, on peut obtenir les courbes conjuguées de la manière suivante.

» Supposons que l'on ait rapporté la surface à un système de coordonnées isothermes (x, y), en sorte que l'on ait

$$ds^2 = f^2(du^2 + dv^2) = \mathrm{M}^2(dx^2 + dy^2).$$

» On sait que $x + iy$ sera alors une certaine fonction de $u + iv$, en sorte que l'on aura

$$x + iy = \varphi(u + iv).$$

» Or, les courbures géodésiques des quatre lignes coordonnées et la fonction φ satisfont à l'équation

$$(5) \qquad f\left(\frac{1}{\rho_u} + \frac{i}{\rho_v}\right) = \frac{\varphi''(u + iv)}{\varphi'(u + iv)} + \mathrm{M}\left(\frac{1}{\rho_x} + \frac{i}{\rho_y}\right)\varphi'(u + iv).$$

» Dans le cas particulier que nous considérons, une fois connues les fonctions A, B, C, on aura f, $\frac{1}{\rho_u}$, $\frac{1}{\rho_v}$, et par suite cette équation (5) déterminera la fonction φ, qui, à son tour, donnera x et y en fonction de u, v.

» Si l'on applique cette méthode au cas du plan, ou des surfaces développables, le dernier terme de (5) disparaît, les calculs s'achèvent aisément et l'on obtient alors quatre systèmes distincts de réseaux conjugués, savoir :

» 1° Les coordonnées cartésiennes $\left(\frac{1}{\rho_u} = \frac{1}{\rho_v} = 0\right)$;

» 2° Les courbures sont proportionnelles, la fonction φ est une exponentielle, les courbes conjuguées sont des spirales logarithmiques :

$$\rho e^{m\omega} = \text{const.}, \qquad \rho e^{-\frac{\omega}{m}} = \text{const.};$$

» 3° Les courbures sont liées par la relation $\left(\frac{1}{\rho_u}\right)^2 + \left(\frac{1}{\rho_v}\right)^2 = \frac{1}{a^2}$; φ est alors un logarithme, les courbes coordonnées sont

$$e^{\frac{x}{a}} \cos\frac{y}{a} = u, \qquad e^{\frac{x}{a}} \sin\frac{y}{a} = v;$$

» 4° Dans le dernier cas, on a

$$\left(\frac{1}{\rho_u}\right)^2 + \left(\frac{1}{\rho_v}\right)^2 = k^2 e^{2m \operatorname{arc} y \frac{\rho_2}{\rho_1}}, \qquad \varphi = (p + iq)(x + iy)^{ki}.$$

» Les courbes qui composent le réseau sont alors assez compliquées. Il est clair que nous avons considéré comme identiques deux réseaux superposables, mais occupant dans le plan des situations différentes. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la mise en série de voltamètres disjoncteurs du courant.* Note de M. **Ch. Pollak**, présentée par M. Lippmann.

« Ainsi que je l'ai fait remarquer dans une Note précédente, on ne peut pas pratiquement mettre en série des voltamètres disjoncteurs à lame d'aluminium. Car, en vertu de l'inégalité de ces éléments et, en particulier, de l'inégalité de leurs pertes à vide, les différents éléments en série exigent, pour se former, des quantités d'électricité inégales.

» On peut obvier à cet inconvénient en mettant en dérivation sur les voltamètres à faible perte des résistances convenablement choisies, de manière à rétablir l'égalité entre les débits nécessaires à tous les éléments de la série. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phosphates manganiques.* Note de M. **V. Auger**, présentée par M. A. Moissan.

« Les phosphates manganiques ont été étudiés par Christensen et plus tard par H. Schyerning [1].

[1] *J. für prakt. Chem.*, 2e série, t. XXVIII, p. 20, et t. XLV, p. 515.

» J'ai entrepris des recherches principalement sur la solution violette que fournit le produit de fusion de l'azotate de manganèse et l'acide phosphorique chauffés à 210° environ. La masse fondue, dissoute dans l'eau, laisse déposer spontanément, au bout de quelques jours, des croûtes cristallines roses, manifestement un mélange de deux ou trois produits, et dont l'analyse a été faite par Herrmann [1], qui a trouvé des chiffres se rapprochant de la formule $Mn^4P^6O^{21}, 8H^2O$. Je suis parvenu à isoler à l'état pur un sel hydraté possédant une formule qui ne diffère de celle de Herrmann que par l'eau d'hydratation et qui correspond à $Mn^4P^6O^{21}, 14H^2O$.

» Pour l'obtenir, on dilue à un litre environ la solution refroidie provenant de 30gr d'azotate de manganèse dans 100gr d'acide phosphorique à 60° Baumé, chauffés à 210°. On ajoute ensuite un demi-volume d'alcool à 95° et on laisse au bain-marie à 60°-70° environ.

» On voit alors se déposer un précipité cristallin couleur chamois, formé de lamelles losangées bien homogènes au microscope. L'analyse a été effectuée en décomposant le produit par quelques gouttes de soude, acidulant la solution par l'acide azotique additionné d'un peu d'azotite de sodium pour dissoudre l'oxyde manganique, et précipitant le phosphore par la solution molybdique. Le manganèse a été précipité de la solution molybdique filtrée, par le brome et l'ammoniaque, et le traitement renouvelé deux fois pour enlever le molybdène entraîné.

» On a trouvé ainsi : P, 18,54 pour 100; Mn, 22,00 pour 100. Calculé pour $P^6Mn^4O^{21}, 14H^2O$: P, 18,71 pour 100; Mn, 22,13 pour 100.

» La détermination de l'eau d'hydratation a fourni : à 185°, 17,8 pour 100. Calculé pour $10H^2O$, 18,1 pour 100; à 440°, 24,9 pour 100. Calculé pour $14H^2O$, 25,3 pour 100.

» Enfin, au rouge, le produit est transformé en sel manganeux : il perd alors 3,4 pour 100. Calculé pour O^2, 3,6 pour 100.

» Ce sel est certainement un pyrophosphate : en effet, traité à froid par un alcali, il fournit un phosphate alcalin qui possède toutes les réactions de l'acide pyrophosphorique.

» L'acide sulfurique le dissout en une liqueur violette passant au rouge par dilution. L'acide phosphorique le dissout aussi à froid en une liqueur violette, mais au bout de quelques minutes, la solution claire devient opalescente et laisse déposer, en se décolorant totalement, du phosphate gris blanc insoluble qui est probablement le phosphate neutre de Christensen $MnPO^4, H^2O$.

---

[1] *Pogg. Ann.*, t. CV, p. 289.

» La solution aqueuse violette laisse déposer, lorsqu'on la traite par les acétates alcalins ou alcalino-terreux, des précipités cristallins, probablement des sels doubles, dont je poursuis actuellement l'étude.

» *Métaphosphate manganique* MnP^3O^9. — Herrmann, qui le premier en a fait l'analyse, avait donné la formule MnP^3O^9, H^2O; plus tard, H. Schyerning l'a analysé et trouvé anhydre. L'analyse que j'en ai faite a confirmé cette dernière formule :

Calculé pour MnP^3O^9 :	P...	31,84	Mn...	18,83 pour 100
Trouvé »	P...	31,8 -31,9 pour 100	Mn...	19,27 pour 100

» On peut préparer rapidement et en grande quantité ce beau produit; pour cela on mélange, dans un têt à rôtir, 200gr d'anhydride phosphorique et 100gr de bioxyde de manganèse hydraté. Le mélange s'échauffe de lui-même et fournit une pâte bleue qu'on chauffe jusqu'à ce qu'elle durcisse; par lévigation, on obtient le produit pur. On obtient ainsi 175gr environ de métaphosphate. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des chlorures d'acides sur le méthanal.* Note de M. Louis Henry.

« Dans les *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1567, a paru un Travail de M. Marcel Descudé, ayant pour titre : *Action des chlorures acides sur les aldéhydes en présence du chlorure de zinc.*

» L'auteur ne paraît pas avoir eu connaissance d'une Note que j'ai publiée dans les *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, Classe des Sciences, année 1900, p. 48 et suivantes, séance du 3 février 1900. Cette Note, intitulée : *Sur quelques réactions du méthanal,* forme le paragraphe XIII de mes *Recherches sur les dérivés monocarbonés*. Elle a été résumée dans la *Chemisches Centralblatt,* premier volume de 1900, p. 1122.

» Je m'occupe, dans ce petit Mémoire, de l'action du pentachlorure et du pentabromure de phosphore sur le méthanal polymérisé, qui en est transformé en $H^2C - Cl^2$ et $HCBr^2$. J'y fais connaître également l'action des chlorure et bromure d'acétyle sur le même corps, action qui fournit les chloro et bromoacétates de méthylène $H^2C\begin{smallmatrix}/Cl \\ \backslash C^2H^3O^2\end{smallmatrix}$ et $H^2C\begin{smallmatrix}/Cl \\ \backslash C^2H^3O^2\end{smallmatrix}$.

» J'ai particulièrement insisté sur la réaction du chlorure d'acétyle qui permet d'obtenir, aisément et rapidement, le chloroacétate de méthylène

$H^2C\langle^{Cl}_{C^2H^3O^2}$ que j'ai fait connaître en 1873 [1] et que j'avais obtenu alors, non sans quelque difficulté, par l'action directe du chlore sur l'acétate de méthyle. Voici comment je m'exprime à ce sujet :

» La réaction du chlorure d'acétyle sur le méthanal polymérisé, dans les conditions indiquées, constitue une méthode aussi expéditive qu'avantageuse pour obtenir le chloroacétate de méthylène $H^2C\langle^{Cl}_{C^2H^3O^2}$.

» Ayant eu connaissance, au mois de mai dernier, du Travail fort intéressant de M. Marcel Descudé concernant l' « action des chlorures d'acides sur les éthers oxydes en présence du chlorure de zinc [2], je fus naturellement porté à croire que ce même composé faciliterait également la réaction additionnelle des chlorures acides sur le polyoxyméthylène. J'en fis de suite l'expérience sur le chlorure d'acétyle, avec le même succès et dans les mêmes conditions que relate M. Descudé dans son nouveau Mémoire. Depuis lors, de notables quantités de chloroacétate de méthylène $ClCH^2 - O - CO - CH^3$ ont été préparées dans mon laboratoire par ce procédé, d'une simplicité élémentaire, action de $CH^3 - COCl$ sur $(H^2C = O)^n$ en présence d'un fragment de chlorure de zinc fondu.

» J'essayai d'autres chlorures acides encore, notamment le *chlorure de benzoyle* $C^6H^5 - COCl$ qui, seul, est inerte sur le polyoxyde de méthylène. En présence du chlorure zincique, la désagrégation de celui-ci et son addition au méthanal est rapide. Il en résulte un liquide clair dans lequel se développent après quelque temps des aiguilles cristallines et qui se prend aisément en une masse solide dans un mélange réfrigérant de sulfate sodique et d'acide chlorhydrique. C'est, à n'en pas douter, le *chlorobenzoate de méthylène* $H^2C\langle^{Cl}_{O - CO - C^6H^5}$. Ce corps ne paraît pas distillable, du moins sous la pression ordinaire. Dans ces conditions, il distille vers 200° en se dédoublant en ses générateurs, le chlorure de benzoyle $C^6H^5 - COCl$ et le méthanal $(H^2C = O)^n$. Cette distillation a été réalisée aussi sous pression réduite. Mais je ne veux pas m'occuper davantage de cette opération et du produit qu'elle fournit, M. Descudé ayant entrepris cette étude.

---

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 2e série, t. XXXV, p. 717.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1129, séance du 6 mai 1901.

» J'ajouterai, en terminant, qu'ayant fait reprendre à l'un de mes élèves, M. Poskin, l'étude de la série de chloruration de l'acétate de méthyle $H^3C - O - CO - CH^3$, composé intéressant par la présence de deux groupements $- CH^3$ diversement placés dans la molécule, je lui ai désigné l'action des trois dérivés chlorés du chlorure d'acétyle sur le méthanal $(CH^2 = O)^n$ comme une méthode très sûre pour obtenir divers termes de cette série, digne d'attention sous plusieurs rapports. Ces recherches sont en cours d'exécution. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des alcaloïdes végétaux sur quelques réactifs indicateurs.* Note de M. A. ASTRUC.

« Dans une série de Communications antérieures j'ai montré expérimentalement, par l'étude des amines, des phénols, des acides organiques, des aldéhydes et des acétones, que, conformément aux idées exprimées pour la première fois par M. Berthelot, les phénomènes alcalimétriques et acidimétriques sont intimement liés aux phénomènes thermiques.

» J'ai poursuivi mes recherches par l'étude de l'alcalimétrie des alcaloïdes, effectuée en présence d'hélianthine A, d'acide rosolique et de phtaléine du phénol. Et afin d'éliminer autant que possible l'influence dissociante de l'eau, j'ai opéré comparativement en employant, pour les solutions d'alcaloïdes, un liquide moins dissociant, tel que l'alcool absolu, l'alcool amylique, la benzine.

» Mes essais ont porté sur un certain nombre de groupes d'alcaloïdes, et voici les résultats qui semblent se dégager de cette étude comparative :

» 1° *Alcaloïdes dérivés de la pyridine.* — Les alcaloïdes de ce groupe renferment, dans leur molécule, soit le noyau de la *pyridine,* soit celui de la *pipéridine;* cependant, l'action sur les réactifs colorants, aussi bien que les données thermochimiques, démontre nettement que le premier de ces corps possède une énergie basique inférieure à celle de son composé hexahydruré. C'est ainsi que la pyridine n'agit pas sur la phtaléine du phénol, alors que la pipéridine est sensiblement dosable à ce réactif, et cela lorsqu'on opère en milieu aqueux; en milieu neutre (benzénique, par exemple), la pyridine n'influence pas l'acide rosolique, tandis que la pipéridine est saturée en présence de ce colorant par une molécule d'acide chlorhydrique.

» Par suite, les alcaloïdes dérivés de la pipéridine (conicine, conhydrine, spartéine, etc.) sont des bases fortes, faisant virer, en solution aqueuse, les trois indicateurs déjà cités, tandis que les alcaloïdes dérivés de la pyridine (nicotine, pilocarpine) n'agissent pas, dans les mêmes conditions de dissolution, sur la phtaléine du phénol; en outre, en milieu neutre les premiers influencent l'hélianthine A et l'acide rosolique, et les seconds le méthylorange seulement.

» A part ce premier résultat général fourni par les alcaloïdes de ce groupe, l'alcalimétrie de la *spartéine*, en particulier, m'a permis de faire quelques observations intéressantes.

» Une molécule de cette base, dissoute dans l'eau, exige une molécule d'acide chlorhydrique pour être saturée en présence d'acide rosolique et de phénolphtaléine, et deux molécules du même acide en présence d'hélianthine A. Ceci démontre que la spartéine possède deux basicités différentes, fait à rapprocher de celui fourni par la nicotine, signalé par M. Colson [1], d'après les données thermochimiques, et par les diamines signalées par M. Berthelot, d'après l'action des colorants indicateurs [2].

» La monovalence vis-à-vis de l'acide rosolique indique, en outre, que la spartéine ne possède pas deux noyaux pyridiques (l'existence de deux noyaux pyridiques exigerait l'addition de deux molécules d'acide chlorhydrique).

» De plus, la spartéine, dissoute dans un milieu neutre, se comporte encore comme une base monovalente à l'acide rosolique; cela prouve que c'est le noyau pipéridique et non pyridique qui se trouve dans la molécule de cette base végétale.

» 2° *Alcaloïdes dérivés de la trapanine*. — Dans ce groupe, j'ai étudié la *trapanine* et quelques-uns de ses éthers (atropine, hyoscyamine), ensuite l'*ecgonine*, la *benzoylecgonine* et la *cocaïne*.

» La trapanine est une base forte; elle fournit des réactions comparables à celles de la pipéridine, et concordant d'ailleurs avec la formule de constitution de ce corps, puisque l'on admet qu'elle résulte de l'association d'un noyau benzénique avec un noyau pipéridique.

» L'atropine et l'hyoscyamine dissoutes dans l'eau présentent des réactions alcalimétriques sensiblement les mêmes que celles de la trapanine. Comme celle-ci elles sont des bases monovalentes aux réactifs. Mais l'alcalimétrie effectuée en solution benzénique montre une diminution de basicité. Alors que dans ce milieu la trapanine possède une fonction basique à l'acide rosolique, l'atropine et l'hyoscyamine sont neutres à ce réactif.

» L'ecgonine et la benzoylecgonine, qui possèdent à la fois une fonction acide et une fonction basique, sont sans action, en milieu aqueux, sur les réactifs colorants. Mais en solution benzénique, au contraire, quoique neutres vis-à-vis de l'acide rosolique, ces corps se comportent comme bases monovalentes en présence d'hélianthine A, et acides également monovalents en présence de phtaléine du phénol.

» 3° *Alcaloïdes dérivés de la quinoléine*. — Les alcaloïdes des quinquinas appartiennent à ce groupe.

» MM. Colson et G. Darzens [3] ont conclu de la neutralisation de l'acide sulfurique par la quinine à l'existence dans cet alcaloïde de deux basicités différentes et inégales. Et, en effet, en solution aqueuse, tout en étant neutre à la phénolphtaléine, une molécule de quinine exige sensiblement une molécule d'acide chlorhydrique pour être saturée en présence d'acide rosolique et deux molécules du même acide en présence

---

[1] *Ann. de Chim. et Phys.*, 6e série, t. XIX, p. 409.
[2] *Ibid.*, 7e série, t. XX, p. 183.
[3] *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 250.

d'hélianthine A. En solution benzénique, la quinine agit seulement sur le méthylorange, et cela comme base bivalente.

» Des observations de même nature s'appliquent à la cinchonine, cinchonidine, cinchonamine, quinidine, etc.)

» 4° *Alcaloïdes dérivés de l'oxazine et de l'isoquinoléine.* — On range dans ce groupe les alcaloïdes de l'opium. Quelques-uns d'entre eux ont été étudiés thermochimiquement par M. Leroy ([1]). Cet auteur les a classés par ordre d'intensité croissante depuis la codéine jusqu'à la narcéine.

» L'alcalimétrie confirme cette manière de voir. Dissoutes dans l'eau ou dans un mélange hydroalcoolique, la codéine, la morphine et la thébaïne sont approximativement dosables en présence de l'acide rosolique, et la papavérine, la narcotine et la narcéine sont neutres à ce réactif; tous se comportent d'ailleurs comme bases monovalentes vis-à-vis de l'hélianthine A.

» De plus, une solution benzénique de ces alcaloïdes agit également sur le méthylorange, et une molécule de morphine ou de narcéine exige $0^{mol},9$ à 1^{mol} de potasse pour être saturée en présence de phtaléine du phénol.

» 5° *Alcaloïdes renfermant probablement le noyau pyridique dans un état de condensation encore inconnu.* — L'aconitine, la vératrine, la strychnine, la brucine, qui font partie de cette classe, sont des bases peu énergiques n'influençant guère que l'hélianthine A, réactif des bases faibles.

» 6° *Alcaloïdes dérivés de la purine.* — La caféine cristallisée est neutre à tous les réactifs indicateurs. Déshydratée et dissoute dans la benzine, elle fait très nettement virer au jaune le méthylorange, sans cependant pouvoir être dosée à ce colorant, même d'une façon approximative.

» Ainsi donc, les alcaloïdes végétaux agissent sur les réactifs indicateurs d'une façon différente, non seulement suivant le groupe auquel ils appartiennent, mais encore suivant le pouvoir dissociant du liquide dans lequel ils sont dissous. Et comme il existe un parallélisme parfait entre les données thermochimiques et les données alcalimétriques ou acidimétriques, il est permis de prévoir combien seront fécondes en résultats les déterminations calorimétriques effectuées dans divers milieux, déjà en cours d'expérience. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le dinaphtoxanthène.* Note de M. R. **Fosse**, présentée par M. Haller.

» J'ai préparé les dérivés monochlorés, bromés et une amine du dinaphtoxanthène, pour comparer ces corps avec les éthers chlorhydrique,

([1]) Leroy, *Thèse de doctorat ès Sciences physiques.* Paris, 1900.

bromhydrique et l'amine du prétendu binaphtylèneglycol ; j'ai découvert à ces dérivés du dinaphtoxanthène des propriétés curieuses dont la littérature chimique ne possède jusqu'ici, à ma connaissance, aucun exemple analogue parmi les corps non azotés.

» BROMODINAPHTOXANTHÈNE : $Br - CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O$. — Ce corps a été obtenu en ajoutant une molécule de brome à une solution chaude de dinaphtoxanthène dans le bromoforme. On a distillé ce dernier dans le vide et l'on a repris par l'acide acétique chaud. Par refroidissement on obtient de beaux prismes rouges à reflets verts rappelant la fuchsine, fondant vers 218°-220° au bloc Maquenne. Ce corps retient de l'acide acétique de cristallisation ; il est très soluble à chaud dans les hydracides étendus de leur volume d'eau, moins soluble dans les hydracides fumants ; par refroidissement de sa solution dans l'acide bromhydrique, il se présente en aiguilles rouges dorées retenant de l'eau et de l'acide bromhydrique de cristallisation. Il se combine aux chlorures et bromures de mercure, au chlorure de platine.

» L'alcool exerce sur le bromodinaphtoxanthène une action très curieuse, dont rien de semblable n'a encore été signalé pour les corps sans azote, mais qui est, en tous points, comparable à l'action de l'alcool sur les sels diazoïques. *Si l'on chauffe du bromodinaphtoxanthène avec de l'alcool, il se produit de l'acide bromhydrique, il se reforme du dinaphtoxanthène, et enfin l'hydrogène nécessaire à cette régénération est fourni par l'alcool, qui passe à l'état d'aldéhyde,*

$$Br - CH\left\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\right\rangle O + C^2H^6O = HBr + C^2H^4O + CH^2\left\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\right\rangle O.$$

» *Caractérisation de l'aldéhyde.* — Dans un ballon placé au réfrigérant à reflux, on chauffe au bain-marie de l'alcool et du bromodinaphtoxanthène. Il se forme une solution rouge qui se décolore peu à peu et abandonne une matière blanche sur les parois. L'extrémité du réfrigérant, dont l'eau est maintenue au voisinage de 20°, est mise en communication avec un tube vertical conduisant dans une fiole refroidie les vapeurs non condensées. On a pu ainsi recueillir une notable proportion d'aldéhyde, caractérisé par son odeur, sa volatilité et son action sur le réactif de Schiff. Dans le liquide non volatilisé, nous avons trouvé aussi une certaine quantité d'acétal éthylique.

» *Caractérisation du dinaphtoxanthène.* — La matière insoluble blanche qui reste dans le ballon a donné, par cristallisation dans le benzène, de belles aiguilles incolores groupées fondant à 201° (forme cristalline et point de fusion du dinaphtoxanthène).

» La solution benzénique, additionnée d'une solution d'acide picrique, se colore en rouge vif et jaunit un précipité de même couleur qui, redissous à chaud, donne par refroidissement des cristaux rouges fondant en tube étroit à 173° (point de fusion du picrate de dinaphtoxanthène).

» Enfin l'alcool présente une forte réaction acide et précipite abondamment par AzO^3Ag.

» Bis-dinaphtoxanthèneamine : $O\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle CH - AzH - CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O$. — Cette amine secondaire a été obtenue en traitant le bromodinaphtoxanthène par AzH^3 en solution alcoolique et même aqueuse. Les analyses conduisent à cette formule et non à celle de l'amine primaire $AzH^2 - CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O$ que nous pensions avoir obtenue.

» Cristallisée dans le chloroforme chaud, cette amine se présente en cristaux brillants fondant vers 230° avec décomposition.

» *Action de l'acide bromhydrique.* — L'amine, en présence de HBr, se colore en rouge-sang et se décompose en bromure d'ammonium et bromodinaphtoxanthène

$$O\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle CH-AzH-CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O + 3HBr = AzH^4Br + 2Br-CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O.$$

» Si l'on chauffe le mélange au bain-marie, il y a dissolution et, par refroidissement, cristallisation de magnifiques cristaux rouges à reflets verts de $Br-CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O$ fondant vers 218°-220°.

» L'eau mère additionnée d'eau, filtrée et traitée par une lessive alcaline, laisse dégager une notable proportion de AzH^3.

» *Action de l'acide chlorhydrique.* — HCl se conduit comme HBr; l'amine est décomposée avec formation de AzH^4Cl et de $Cl - CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O$.

» Chlorodinaphtoxanthène. — Le monochlorodinaphtoxanthène obtenu par l'action directe du chlore sur le dinaphtoxanthène se présente en belles aiguilles rouges fondant vers 150°, identique au produit de l'action de HCl sur la bis-dinaphtoxanthèneamine. Traité par l'alcool chaud, il fournit HCl, de l'éthanal, du dinaphtoxanthène comme le bromodinaphtoxanthène. Il se combine aux chlorures et bromures de mercure; il forme avec $PtCl^4$ une combinaison très curieuse à laquelle les dosages du carbone, de l'hydrogène, du platine et du chlore attribuent la composition suivante :

$$PtCl^4 + 2\left[Cl - CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O\right],$$

qui a même forme que celle d'un chloroplatinate de base.

» Je me réserve de préparer les dérivés des différents xanthènes pour vérifier et généraliser, s'il y a lieu, les curieuses propriétés que je viens de signaler.

» Dans une prochaine Communication, je montrerai le rapport de ces corps avec ceux qu'on a cru dériver du binaphtylèneglycol.

» Dans une Communication suivante, je décrirai le dinaphtoxanthydrol et son éther, l'oxyde de bis-dinaphtoxanthène, qui jusqu'ici étaient inconnus. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du produit de nitration de l'éther acétylacétique.* Note de MM. L. **Bouveault** et A. **Bongert**, présentée par M. Haller.

« M. Scholl a obtenu, dans les produits supérieurs de l'action du nitrate d'argent sur le bromacétate d'éthyle, un liquide dont le point d'ébullition est voisin de celui que nous avons obtenu dans la nitration de l'éther acétylacétique : il possède aussi la même composition et le même poids moléculaire.

» Notre première idée eût été de conclure à l'identité de ces deux corps, d'autant plus que M. Scholl, qui le considère comme le produit de déshydratation du nitroacétate d'éthyle, lui a donné le nom de bisanhydronitroacétate d'éthyle.

» *Distinction des deux isomères.* — M. Scholl a préparé un assez grand nombre de dérivés cristallisés de son nouveau produit.

» L'ammoniaque lui a donné une diamide $C^4H^4Az^4O^4$ fondant à 121° avec explosion (l'amide isomère préparée par nous fond à 253°); la méthylamine, l'allylamine, la benzylamine, la diéthylamine lui ont fourni des diamides substituées fondant respectivement à 162°, 95°-97°, 174°, 167°.

» Les amines monosubstituées réagissent sur notre *bisanhydronitroacétate d'éthyle* avec assez d'énergie avec formation de produits visqueux dont nous n'avons pas encore terminé l'étude; en revanche, les amines bisubstituées nous ont donné des résultats d'une netteté parfaite et totalement inattendus.

» *Action des amines bisubstituées.* — La diéthylamine a donné à M. Scholl une tétraéthyldiamide $C^2Az^2O^2[COAz(C^2H^5)^2]^2 = C^{12}H^{20}Az^4O^4$. Le produit que nous avons obtenu n'est pas même isomère avec celui-ci. Il forme de petites lamelles orangées fusibles à 112°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther et qui répondent à la formule $C^{11}H^{22}Az^4O^3$. Nous avons constaté que ce composé est un sel de diéthylamine, car, traité par l'acide chlorhydrique étendu, il se dédouble suivant l'équation

$$C^{11}H^{22}Az^4O^3 + HCl = AzH(C^2H^5)^2HCl + C^7H^{11}Az^3O^3.$$

» L'acide $C^7H^{11}Az^3O^3$ est assez soluble dans l'eau, mais est enlevé à ce dissolvant par l'éther, d'où il se dépose par évaporation en magnifiques cristaux rouges ressemblant à des rubis et fusibles à 143° avec décomposition.

» Il ne peut donc plus être question d'identité entre notre produit et celui de M. Scholl; mais la très singulière réaction fournie par la diéthylamine nous a porté à rechercher si elle était générale pour les autres amines bisubstituées.

» Si l'on fait passer un courant de diméthylamine dans notre éther, dissous dans l'éther anhydre, on constate un rougissement très vif de la solution, un échauffement notable, une précipitation d'huile rouge qui augmente peu à peu et se transforme en de beaux cristaux rouges très faciles à purifier et qui fondent à 129°.

» Ils répondent à la formule $C^7H^{14}Az^4O^3$ et constituent le sel de diméthylamine d'un acide $C^5H^7Az^3O^3$. Ce dernier est très peu soluble dans l'eau et se précipite quand on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution aqueuse de son sel. Nous l'avons fait recristalliser dans le chloroforme bouillant, où il est peu soluble. Il fond à 182° en se décomposant.

» Les eaux mères d'où se sont séparés les cristaux rouges, ont été concentrées au bain-marie pour chasser l'éther, puis distillées dans le vide.

» Il reste dans le ballon une petite quantité de sel rouge, et il passe un liquide qui, distillé à la pression ordinaire, se scinde avec netteté en alcool C^2H^6O et un liquide, d'odeur faible, bouillant à 147°, miscible à l'eau et que nous avons reconnu être le *diméthylcarbamate d'éthyle* ou *diméthyluréthane* $\begin{array}{l}CO^2C^2H^5\\ |\\ Az(CH^3)^2.\end{array}$

» Il ne se fait dans la réaction que cet uréthane, de l'alcool et le sel $C^7H^{14}Az^4O^3$: or, ceci nous permet d'écrire la formule de cette réaction, qui est

$$C^2Az^2O^2(CO^2C^2H^5)^2 + 3AzH(CH^3)^2 = C^2H^6O + \begin{array}{l}CO^2C^2H^5\\ |\\ Az(CH^3)^2.\end{array} + C^5H^7Az^3O^3, C^2H^7Az$$

» On ne peut douter que l'uréthane ne se soit formé aux dépens de l'un des deux carboxéthyles du produit primitif; le second, qui a perdu son alcool, a réagi sur la diméthylamine : on peut écrire la même équation d'une manière plus explicite

$$\begin{array}{l}C^2Az^2O^2(CO^2C^2H^5)^2 + 3AzH(CH^3)^2\\ \quad = C^2H^6O + \begin{array}{l}CO^2C^2H^5\\ |\\ Az(CH^3)^2.\end{array} + C^2HAz^2O^2 - COAz(CH^3)^2 - AzH(CH^3)^2\end{array}$$

» L'acide $C^7H^{11}Az^3O^3$ obtenu en partant de la diéthylamine serait alors représenté par

$$C^2HAz^2O^2 - COAz(C^2H^5)^2;$$

nous n'avons pas cherché dans ce cas à isoler l'uréthane correspondant.

» La pipéridine se comporte vis-à-vis de notre éther tout à fait comme les deux bases précédentes : elle fournit de l'alcool, du *pipéryluréthane*, liquide incolore et insoluble dans l'eau, bouillant à 103° sous 20mm et enfin le sel de pipéridine de l'acide correspondant.

» Ce sel forme de beaux cristaux orangés fusibles à 148° en se décomposant.

» Son acide, dont la composition s'accorde avec la formule

$$C^2HAz^2O^2 - COAzC^5H^{10},$$

est en beaux cristaux d'un rouge orangé, solubles dans l'éther et fusibles à 162° avec décomposition. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode de synthèse d'aldéhydes acétyléniques.* Note de MM. **Ch. Moureu** et **R. Delange**, présentée par M. H. Moissan.

« Il a été établi récemment ([1]) que l'aldéhyde formique $H^2C = O$ pouvait être condensé avec les carbures acétyléniques vrais $R - C \equiv CH$, avec production d'alcools primaires acétyléniques $R - C \equiv C - CH^2OH$. Si l'on considère un éther formique, soit, pour fixer les idées, le formiate d'éthyle $(OC^2H^5)HC = O$, on voit qu'il diffère de l'aldéhyde formique uniquement en ceci qu'un atome d'hydrogène de l'aldéhyde se trouve remplacé par l'oxéthyle. Cette similitude de structure, qui devait *a priori* entraîner quelque analogie dans les propriétés chimiques, nous a suggéré l'idée de tenter la condensation des éthers formiques avec les mêmes carbures acétyléniques. En fait, l'expérience montre que les éthers formiques attaquent avec énergie les carbures sodés $R - C \equiv CNa$, et que l'action ultérieure de l'eau sur le produit brut de la réaction engendre des aldéhydes acétyléniques $R - C \equiv C - CHO$.

» L'opération, pour réussir, doit être faite au voisinage de 0°. On ajoute, peu à peu et en agitant, le carbure sodé (1 molécule) en suspension dans l'éther absolu et préalablement refroidi à 0°, à un excès (soit environ 2 molécules) de formiate d'éthyle également bien refroidi. Il y a réaction immédiate; la liqueur se colore peu à peu en jaune. Au bout de six heures, le vase à réaction ayant été constamment entouré de glace, on constate que la majeure partie du carbure sodé est entrée en dissolution. A ce moment on projette dans le mélange de la glace en excès par petits morceaux, et l'on agite; on décante la couche éthérée, et, après lavage à l'eau et dessiccation, on évapore l'éther et l'on rectifie le résidu par distillation fractionnée dans le vide. Les rendements varient de 15 à 18 pour 100; il convient d'ajouter qu'une bonne partie du carbure non transformé en aldéhyde peut, en général, être facilement récupérée.

» On obtient ainsi, en partant de l'œnanthylidène, carbure acyclique normal $C^5H^{11} - C \equiv CH$, l'aldéhyde amylpropiolique $C^5H^{11} - C \equiv CHO$. Ce composé est un liquide incolore, à odeur faible d'œnanthol et d'ailleurs piquante; il distille à 89° sous 26^{mm}, et à 185°-187° sous la pression normale; sa densité à 0° est 0,89.

» Avec le phénylacétylène, carbure cyclique $C^6H^5 - C \equiv CH$, on prépare

---

([1]) Ch. Moureu et H. Desmots, *Comptes rendus*, 20 mai 1901.

de même l'aldéhyde phénylpropiolique $C^6H^5 - C \equiv C - CHO$, composé qui a été obtenu dernièrement par Claisen en partant de l'aldéhyde cinnamique ([1]). C'est un liquide de densité 1,0791 à 0°, à odeur piquante et faiblement aromatique, qui se colore lentement à l'air; il bout à 127°-128° sous 28^{mm}. Lorsqu'on cherche à le distiller sous la pression atmosphérique, il se décompose avec dégagement d'oxyde de carbone, fait déjà observé par Claisen.

» Il est bien entendu que les deux aldéhydes possèdent les caractères essentiels de leur fonction : recoloration de la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, réduction du nitrate d'argent ammoniacal, formation de combinaisons cristallisées avec le bisulfite de soude.

» Leur constitution chimique découle immédiatement de cette remarque qu'ils ne précipitent pas par le réactif de Béhal (nitrate d'argent en solution alcoolique), lequel est spécifique des carbures acétyléniques vrais. L'hydrogène acétylénique ayant disparu, il est forcé que le groupement fonctionnel aldéhydique $- CHO$ ait pris sa place.

» *Théorie de la réaction.* — Puisque le carbure sodé entre en dissolution dans l'éther ambiant (voir plus haut la préparation), c'est qu'il se combine à l'éther formique en donnant un dérivé sodé complexe soluble, et dès lors la formation d'aldéhyde sera représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{R - C \equiv C - CH(ONa)(OC^2H^5)}_{\text{Dérivé sodé complexe.}} + H^2O = \underbrace{R - C \equiv C - CHO}_{\text{Aldéhyde acétylénique.}} + NaOH + C^2H^6O,$$

» D'ailleurs, une partie notable du dérivé sodé complexe se décompose nécessairement dans un autre sens avec régénération du carbure acétylénique, sans quoi les rendements en aldéhyde seraient théoriques :

$$\underbrace{R - C \equiv C - CH(ONa)(OC^2H^5)}_{\text{Dérivé sodé complexe.}} + H^2O = \underbrace{R - C \equiv CH}_{\substack{\text{Carbure}\\ \text{acétylénique.}}} + \underbrace{H - CO^2Na}_{\substack{\text{Formiate}\\ \text{de soude.}}} + C^2H^6O.$$

A l'appui de cette dernière équation, rappelons que l'on peut récupérer aisément la majeure partie du carbure acétylénique non transformé en aldéhyde. Ajoutons que, si l'on évapore dans le vide, à froid d'abord et à la fin au bain-marie, la solution éthérée claire du dérivé sodé complexe, le résidu repris par l'eau donne une liqueur fortement alcaline; cette liqueur, après filtration et neutralisation exacte par l'acide azotique, fournit un précipité blanc jaunâtre, qui noircit lentement à froid et immédiatement à chaud; si la même liqueur, préalablement acidulée par l'acide sulfurique, est soumise

---

([1]) *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXXI, p. 1021.

à l'action d'un courant de vapeur d'eau, celle-ci entraîne un liquide acide où il est aisé de caractériser l'acide formique par ses propriétés réductrices.

» *Action des alcalis sur les aldéhydes acétyléniques.* — Comme les acétones acétyléniques précédemment étudiées ([1]), les aldéhydes acétyléniques se dédoublent par hydratation sous l'influence des solutions d'alcalis bouillantes : il y a régénération du carbure acétylénique d'une part, et d'autre part mise en liberté d'acide formique :

$$\underbrace{R - C \equiv C - CHO}_{\text{Aldéhyde acétylénique.}} + KOH = \underbrace{R - C \equiv CH}_{\text{Carbure acétylénique.}} + \underbrace{H - CO^2K}_{\text{Formiate de potasse.}}$$

» Telle est du moins l'équation qui formule exactement le phénomène lorsqu'il s'agit de l'aldéhyde phénylpropiolique; le fait, déjà observé par Claisen, est confirmé par nos expériences. Dans le dédoublement de l'aldéhyde amylpropiolique, nous avons trouvé qu'il se formait, en outre de l'œnanthylidène, une certaine quantité de méthylamylcétone $C^5H^{11} - CO - CH^3$, et même des traces d'acide caproïque $C^5H^{11} - CO^2H$; la production de ces substances est facile à concevoir, si l'on admet la formation préalable et transitoire de l'aldéhyde β-cétonique $C^5H^{11} - CO - CH^2 - CHO$, dont le dédoublement par les alcalis peut se faire dans deux sens différents.

» La condensation des éthers formiques avec les carbures acétyléniques vrais donnant naissance à des aldéhydes acétyléniques, celle des autres éthers-sels avec les mêmes carbures devra conduire à des acétones acétyléniques. Nous poursuivons l'étude de la question. »

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Essais d'immunisation des végétaux contre les maladies cryptogamiques.* Note de M. J. **Beauverie**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« M. Julien Ray a fait ressortir récemment ([2]) les inconvénients de la méthode du traitement des maladies des végétaux par des pulvérisations. Les principaux sont : la difficulté de répandre la substance sur toute la plante, l'impossibilité qu'il y a d'atteindre le parasite s'il a déjà pénétré

([1]) Ch. Moureu et R. Delange, *Comptes rendus,* 1900.

([2]) Julien Ray, *Sur les maladies cryptogamiques des végétaux* (*Bulletin scientifique de la France et de la Belgique,* 1899). — *Les maladies cryptogamiques des végétaux* (*Revue générale de Botanique,* t. XIII, p. 145; 1901).

dans l'intérieur, et, enfin, la détérioration du végétal, inconvénient sérieux lorsqu'il s'agit de plantes horticoles. Il a proposé la méthode suivante : faire absorber au végétal, par arrosage ou par injection, une substance qui serait soluble dans l'eau, nuisible au développement du champignon et facilement absorbable par la plante traitée. Pour trouver un liquide remplissant les trois conditions ci-dessus, M. Ray pense que l'on pourrait utiliser une propriété physiologique des champignons : la sécrétion de substances qui se répandent dans le milieu de culture. Ces substances peuvent jouir des propriétés requises, alors on se sert directement du liquide de culture pour arroser ou injecter la plante à guérir ou à préserver ; ou bien ces substances nuisent à l'hôte, dans ce cas il faut essayer de l'immuniser par injection du liquide préalablement dilué ou atténué d'une façon quelconque, comme on le fait pour le traitement des maladies microbiennes qui affectent les animaux.

» Ces considérations théoriques ont reçu de M. Ray un commencement d'application. Nous avons trouvé, nous-même, un excellent sujet d'expérience en ce qui concerne la maladie de la Toile, due au *Botrytis cinerea*. Nous avons antérieurement déterminé, par de nombreuses expériences, dans quelles conditions se fait le passage de la forme conidienne du *Botrytis cinerea*, forme saprophyte et presque toujours inoffensive pour les plantes en la forme stérile vulgairement appelée *Toile* (1). On sait que celle-ci cause rapidement de grands ravages dans les serres et sous châssis de culture où l'on soumet semis et boutures à la culture forcée.

» Le *Botrytis cinerea*, au point de vue qui nous intéresse ici, peut présenter trois formes :

» 1° La *forme conidienne* normale que l'on trouve très fréquemment dans la nature. Elle est saprophyte et se développe sur les végétaux en décomposition.

» 2° Une *forme de transition* entre celle dont nous venons de parler et la forme stérile filamenteuse. Elle est caractérisée, au point de vue morphologique, par ce fait qu'à côté de rares conidies normales on en trouve un grand nombre qui, sans quitter le pied mère, s'allongent en filaments plus ou moins longs. Dans certains cas, c'est le groupement seul des filaments rayonnant autour d'un même point qui permet de reconnaître leur origine, en rappelant les têtes sporifères du *Botrytis*. Cette forme n'est pas inoffensive ; néanmoins, beaucoup de plantes peuvent la supporter sans dommages appréciables.

» Il faut, pour qu'elle se produise, que l'atmosphère soit très humide et la tempé-

---

(1) J. Beauverie, *Comptes rendus*, séances du 27 mars et du 15 mai 1899. — *Études sur le polymorphisme des champignons* (*Ann. de l'Université de Lyon*, 1900).

rature de 15° à 20°, ou bien, si la température est plus élevée, que le substratum constitue un riche aliment pour le champignon, sans quoi il se transformerait en la troisième forme dont nous allons parler. Elle se rencontre fréquemment dans les serres tempérées humides où l'atmosphère n'est pas confinée; elle ne nuit pas sensiblement aux plantes de ces serres. Nous l'avons observée aussi, dans la nature, sur les raisins, quand le temps est très humide, à côté de la forme conidienne normale (pourriture noble). La forme modifiée est, dans ce cas, d'autant plus fréquente qu'une température plus élevée se joint à l'action d'un état hygrométrique voisin de la saturation.

» 3° La *forme complètement filamenteuse* et stérile ou TOILE, qui cause la destruction des semis et des boutures en les coupant au ras du sol. C'est la forme parasite du *Botrytis*. Elle se produit quand l'état hygrométrique de l'atmosphère est voisin de la saturation, la température d'environ 30°, et le substratum médiocrement nutritif pour le champignon, comme l'est la terre ordinaire. Ces conditions ne sont pas réalisées d'une façon stable dans la nature, où l'on ne rencontre pas la Toile; par contre, elles existent au plus haut degré dans les serres à culture forcée.

» Comme on vient de le voir, il est très facile d'obtenir la forme atténuée de la Toile et de s'assurer qu'on a bien affaire à elle, par un rapide examen au microscope. Ici la variation morphologique accompagne la variation physiologique.

» Nous avons utilisé cette propriété pour réaliser les expériences suivantes. De la terre humide était stérilisée en boîte de Petri à grande surface, ces boîtes étaient ensuite ensemencées avec des spores de *Botrytis cinerea*, puis placées dans un endroit relativement frais (15° à 18°); au bout de trois jours environ, la surface de la terre était recouverte de filaments formant une toile lâche, mais supportant de nombreuses têtes fructifères plus ou moins modifiées, mais parfaitement reconnaissables. Nous laissions le champignon végéter pendant quelque temps dans ces conditions, puis nous placions cette terre infectée dans presque toutes ses parties à l'intérieur de pots ordinaires où nous faisions des semis et des boutures; nous avons surtout opéré avec des boutures de Begonia. Ces plantes n'étaient point sensiblement affectées par la présence du champignon à l'intérieur et à la surface du substratum; elles s'adaptaient, au contraire, à l'action de la forme atténuée de la Toile. En effet, ces cultures, placées dans les conditions qui provoquent la formation de la Toile, ont parfaitement résisté à son action.

» La plante était donc immunisée. On pouvait se demander si la Toile, après avoir passé par ces stades d'atténuation, n'a pas perdu une partie de sa nocivité. Nous nous sommes assuré qu'il n'en était rien. En répandant sur le sol d'une plante non immunisée la Toile ainsi obtenue, cette plante ne tardait pas à périr.

» En somme, nous avons établi que la forme du *Botrytis cinerea*, faisant le passage de la forme conidienne normale à la forme stérile dite *Toile*, peut servir à immuniser les plantes contre les atteintes de celle-ci.

» Ce nouveau mode de traitement nous semble susceptible d'entrer dans la pratique, où l'on pourrait l'appliquer de diverses façons. Dans des serres tempérées, suffisamment aérées, on saupoudrera le sol avec des spores de *Botrytis cinerea*, dont il est si facile de réaliser des cultures sur pommes de terre, carottes, etc., la forme de passage que nous avons décrite ne tardera pas à se produire; on pratiquera alors les semis ou les boutures. Après quelques jours de végétation on pourra, sans danger, réaliser les conditions de la culture forcée. La Toile se développera abondamment, mais les plantes resteront indemnes.

» Nous avons maintes fois constaté qu'on ne peut empêcher le *Botrytis cinerea* de pénétrer dans les serres à multiplication et de s'y transformer par suite des conditions spéciales qui règnent dans ce milieu.

» Par le moyen que nous préconisons, on tourne la difficulté, on admet la présence du champignon, on la provoque même, mais on le met hors d'état de nuire. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. - *Sur le rôle des leucocytes dans l'élimination.* Note de M. **Henry Stassano**, présentée par M. Armand Gautier.

« Les expériences que j'ai décrites dans une Note antérieure sur les affinités et la propriété d'absorption ou d'arrêt de l'endothélium vasculaire [1] prouvent que les substances les plus variées dont je me suis servi dans ces recherches, aussitôt qu'elles entrent dans la circulation, sont retenues par les cellules endothéliales des réseaux capillaires qu'elles traversent.

» J'ai trouvé que les leucocytes, aussi, fixent immédiatement les substances avec lesquelles on les met expérimentalement en contact dans la circulation s'ils ne se désagrègent pas. S'ils se désagrègent, au contraire, la substance injectée se retrouve, tout de suite après l'injection, combinée aux nucléo-albumines versées dans le plasma sanguin par ces leucocytes [2].

---

[1] *Comptes rendus*, 23 octobre 1899.

[2] Mes expériences me permettent d'affirmer que l'arsenic ne fait pas exception à

» Par contre, le tube digestif et les reins se chargent graduellement des substances introduites dans le sang, ce qui est conforme au rôle que ces organes jouent dans l'élimination.

» L'observation si intéressante de Kobert, des leucocytes chargés de saccharate de fer se dirigeant vers l'intestin sous une impulsion que ce savant ne définit pas, et un fait, non moins intéressant, observé aussi par moi, et sur lequel je reviendrai dans la suite, m'ont amené à recher-cher si, d'une façon constante, les leucocytes ne se chargent pas des substances solubles en circulation, lorsqu'elles sont inutiles ou nuisibles à l'économie, pour les déverser ensuite dans l'intestin et, en général, pour les apporter aux différents organes d'élimination. Pour en décider, j'ai eu recours aux deux procédés suivants :

» 1° Avant d'injecter du bichlorure de mercure, j'ai narcotisé profondément les chiens en expérience, allant jusqu'à leur administrer sous la peau de $0^{gr},15$ à $0^{gr},20$ de morphine par kilo d'animal. La narcose réduit considérablement la diapédèse des leucocytes à travers les tissus (Cantacuzène), mais ne diminue pas sensiblement leur capacité d'absorption. J'ai pu, en effet, retirer du sang des chiens ainsi narcotisés des couches de leucocytes assez chargés de mercure. Par contre, chez ces mêmes animaux, les leucocytes étant narcotisés ne se sont pas laissé attirer par la solution physiologique injectée dans la cavité péritonéale, un des procédés dont je me suis déjà servi pour mettre en évidence l'absorption du mercure par les leucocytes normaux [1].

» 2° Avant l'injection mercurielle, j'ai provoqué une désagrégation très étendue des leucocytes, par une injection massive intraveineuse de peptone.

» Dans les deux cas, soit qu'on ait réduit l'activité chimiotaxique des leucocytes, soit qu'on ait supprimé un grand nombre de ces cellules, l'apport de mercure à l'intestin a été considérablement inférieur à celui qui s'est produit dans le même laps de temps chez des chiens normaux de même poids et de même âge.

» La teneur des reins en mercure n'a pas varié sensiblement des chiens normaux aux chiens narcotisés.

» La concordance des résultats obtenus par ces deux procédés ayant tous les deux le même but, à savoir amoindrir la participation des leucocytes à l'élimination, montre que cette participation est bien réelle et qu'elle est,

---

cette règle. On a prétendu, en effet, que l'arsenic ne se rencontre dans les leucocytes que *seulement dans le stade hyperleucocytaire*. Par cette affirmation inexacte on a cherché à assimiler implicitement l'hypoleucocytose provoquée par les toxiques à un phénomène de chimiotaxie négative des leucocytes, ce qui est tout à fait erroné.

[1] *Comptes rendus*, 1898.

en outre, très importante puisque le défaut voulu du concours des leucocytes s'est traduit constamment, dans les deux cas, par une diminution très marquée de l'élimination du mercure par l'intestin.

» D'autre part, si l'on considère que par le tube digestif s'éliminent bien d'autres substances, le manganèse, le fer, l'arsenic (pour ce corps, je m'en suis assuré personnellement), la peptone, la ricine, etc.; si l'on considère que les muqueuses sont le siège d'une diapédèse continue des leucocytes (phénomène de Stöhr) et que cette diapédèse s'accroît considérablement à travers le tube digestif (Rudringer), où viennent se perdre incessamment, corps et bien, de nombreux leucocytes, y donnant la réaction des oxydases (Portier) et y apportant leurs nucléines (Bunge); et si l'on considère encore, entre autres faits que la place ne me permet pas de citer, que ces mêmes leucocytes se présentent, le plus souvent, dans les coupes colorées de l'intestin, remplis de granulations chromatophiles (Bizzozzero), ce qui prouve qu'ils sont chargés de toute sorte de déchets organiques, d'après les vues qui se dégagent de mes essais de production expérimentale de leucocytes éosinophiles et basophiles ([1]), on a, à mon avis, la démonstration la plus probante qne la participation des leucocytes démontrée plus haut dans l'élimination du mercure a lieu également pour l'élimination de toutes les substances qu'on introduit dans l'organisme, cette participation n'étant qu'un cas particulier du mécanisme physiologique de l'épuration naturelle de l'économie.

» Au cours des recherches inachevées auxquelles il est fait allusion plus haut, je remarquai que le tube digestif, le foie et la rate d'un lapin normal de 3^{kg}, qui avait reçu trois jours avant 49^{mgr} de sublimé sous la peau, contenaient des quantités très appréciables de ce toxique, tandis que dans les mêmes organes d'un second lapin de 2700^{gr}, soumis depuis trois mois à des injections massives, mais espacées, de mercure, qui avait reçu, en même temps que l'autre, la même dose de sublimé également sous la peau, on n'en trouvait pas de trace. On aurait dit que ce second lapin s'était débarrassé du poison bien plus vite que le premier.

» Chez d'autres lapins en voie d'immunisation pour le mercure, j'ai constaté ensuite que le pouvoir d'élimination de ce corps était beaucoup plus développé que chez les lapins témoins. Chez les jeunes chiens, qui

---

([1]) *Sur une réaction histochimique différentielle des leucocytes et sur la production expérimentale et la nature des granulations chromatophiles de ces cellules* (*Comptes rendus,* 4 mars 1901).

supportent naturellement le sublimé mieux que les chiens adultes, l'élimination du mercure est aussi plus rapide que chez ces derniers. Je m'en suis assuré aisément en opérant sur de tout jeunes chiens de forte taille et sur de petits chiens adultes, pesant à peu près autant que les premiers.

» Or, il arrive, précisément, que les animaux qui tolèrent le mieux le mercure, soit parce qu'ils y ont été accoutumés par des injections préalables, soit parce qu'ils sont naturellement plus résistants, accusent, quelques heures après l'injection d'essai, une augmentation considérable du nombre des leucocytes, augmentation qui se maintient pendant plusieurs jours. Le même fait se produit chez les animaux accoutumés à la toxine diphtérique et à l'arsenic, à chaque nouvelle injection de ces toxiques, selon les observations, très minutieuses, faites à cet égard par M. Besredka [1].

» Une fois établie, comme elle l'est, ce me semble, par les expériences exposées plus haut, la participation des leucocytes dans l'élimination, ces hyperleucocytoses de défense de l'organisme nous apparaissent vraisemblablement comme le surcroît d'activité de cette fonction, une des principales, sans doute, de l'appareil leucocytaire. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les glucoprotéines comme nouveaux milieux de culture chimiquement définis pour l'étude des microbes.* Note de M. **Charles Lepierre**, présentée par M. Armand Gautier.

« L'étude des microbes repose avant tout sur leur culture. Il est facile, on le sait, de fournir à ces êtres la plupart des éléments minéraux ou ternaires dont ils ont besoin pour construire leur protoplasma, sous la forme de composés simples (eau, sels minéraux, hydrates de carbone). Le problème est beaucoup plus difficile quand il s'agit de fournir l'*azote* nutritif. En effet, à l'exception des substances protéiques, les diverses sources d'azote essayées jusqu'ici ne donnent que des résultats imparfaits et surtout manquent de généralité. C'est ainsi que l'azote des nitrates, des sels ammoniacaux, des amides et amines simples (qui servent de base aux liquides de Pasteur, Cohn, Raulin, Ouchinsky, Arnaud et Charrin, etc.) est assimilé seulement par les levures, moisissures, et quelques bactéries; mais la plupart des microbes, et surtout les microbes pathogènes, ne s'y développent pas. Aussi cette question préoccupe depuis longtemps les bac-

(1) *Annales de l'Institut Pasteur*, 1898-1899.

tériologistes et la question peut se résumer dans cette phrase de Courmont [1] :

« Trouver un aliment simple, capable de fournir l'azote aux microbes, est le pro-
» blème actuel .... L'idéal auquel on doit tendre aujourd'hui est la possession d'un
» milieu de culture suffisamment nutritif, de composition simple et connue et four-
» nissant l'*azote* aux microbes *sans contenir de substances albuminoïdes*. »

» Il est inutile d'insister sur les inconvénients de la présence des substances protéiques dans les milieux de culture microbiens (composition complexe, difficulté de diagnose, de séparation et de purification, etc.). L'étude chimique des produits élaborés par les microbes en devient presque impossible. C'est là un des principaux motifs de notre ignorance sur la composition des toxines microbiennes, même les plus importantes.

» J'ai été conduit à la solution du problème à la suite de considérations théoriques; les travaux de M. A. Gautier nous ont appris quels sont les termes successifs de régression, dans l'organisme, des substances protéiques; mais la préparation en grand de ces leucomaïnes et uréides plus ou moins complexes, pour les nécessités des cultures microbiennes, est fort longue. C'est alors que j'eus l'idée de recourir *aux produits du dédoublement des substances albuminoïdes* selon la méthode de mon regretté maître Schützenberger. Sans entrer dans des détails, je rappellerai [2] que les produits sont différents si l'on opère à 100° ou à 200°. Les corps obtenus sont *cristallisables;* ils ont perdu tout caractère protéique et leur constitution est semblable à celle des radicaux existant dans l'albuminoïde primitif, car ce sont simplement des *produits d'hydratation*. L'expérience m'a montré que les produits obtenus à 100° étaient plus nutritifs que ceux obtenus à 200°. A 100°, l'hydrolyse des albuminoïdes produit de l'urée et de l'oxamide, ou leurs produits de décomposition (dont l'azote n'est pas suffisamment assimilable par les microbes) en même temps qu'un *résidu fixe* dont le poids est presque égal à celui de l'albuminoïde primitif et formé exclusivement par 75 pour 100 de *glucoprotéines* α $C^nH^{2n}Az^2O^4$ ($n = 6$ à 11), 3 pour 100 de tyrosine et 15 à 20 pour 100 de dileucéines. La gélatine ne donne que des glucoprotéines α.

» J'ai pensé que ces glucoprotéines, dont la parenté avec les albumi-

---

(1) Courmont, *Précis de Bactériologie,* p. 60; 1897.

(2) Voir les Mémoires de Schützenberger dans les *Annales de Chimie et de Physique* et le *Cours de Chimie biologique* de M. Armand Gautier, 2e édition, p. 56.

noïdes est indéniable, quoique n'étant plus protéiques, pourraient fournir l'azote indispensable aux microbes pour l'élaboration de cellules nouvelles. L'expérience a pleinement vérifié cette hypothèse.

» J'ai préparé par la méthode de Schützenberger modifiée (action de la baryte sur les albuminoïdes) plusieurs centaines de grammes de *glucoprotéines pures;* je réserve la description du procédé pour un Mémoire plus étendu.

» Je dirai simplement que j'ai vérifié par l'analyse élémentaire la pureté des glucoprotéines obtenues en C^6, C^7, ..., C^{11} (que l'on sépare par des traitements méthodiques par l'alcool de concentration variable). Pour la première fois j'ai déterminé le poids moléculaire de ces corps par la méthode cryoscopique; ce poids, en solution acétique, correspond aux formules ci-dessus. La gélatine m'a donné les termes en C^6 et C^7; l'albumine et la fibrine du muscle purifiée, les termes en C^8, C^9, C^{10} et C^{11}. La constitution de ces corps est pour C^7, par exemple :

$$CO^2H.CH^2.AzH.CH^2.CH^2.AzH.CH\begin{cases}CH^3\\CO^2H\end{cases}.$$

» Ils cristallisent presque tous facilement; ils sont solubles dans l'eau. Ce sont des espèces chimiquement définies.

» La plupart des microbes que j'ai étudiés poussent parfaitement dans les milieux à base de glucoprotéines; mais, étant donnée l'influence favorable des hydrates de carbone, je les ajoute aussi quelquefois. Voici la formule de ces milieux de culture :

» Eau 100gr. — Glucoprotéine pure (de C^6 à C^{11}) 1gr,5 à 2gr, seule ou additionnée de 2gr à 3gr de glycérine, glucose ou saccharose. — Chlorure de sodium 0gr,5. — Sulfate de magnésium 0gr,5. — Glycérophosphate de calcium 0gr,2 à 0gr,3. — Bicarbonate de potassium 0gr,1 à 0gr,2.

» Le mélange des sels minéraux que j'indique a l'avantage de ne pas donner de précipité, comme cela arrive avec les formules jusqu'ici indiquées. L'azote y est *exclusivement* fourni par les glucoprotéines à l'état de pureté et non de mélanges.

» Avec ces nouveaux milieux j'ai étudié 45 microbes : 22 pathogènes et 23 saprophytes; ils y poussent en général aussi bien que dans les bouillons ordinaires. Le plus grand nombre assimilent l'azote des glucoprotéines, quelle que soit leur teneur en carbone. Ce sont, parmi les pathogènes :

» Bacille typhique, colibacille, vibrion cholérique, staphylocoques pyogènes, tétragènes, B. pyocyanique, actinomyces, B. de la morve, B. ictéroïde, *B. viridis, B. typhimurium,* B. de la maladie du sommeil. Parmi les saprophytes : *M. cinabareus, fluorescentes liquefaciens* et *non liquefaciens, B. radicosus, Mesentericus vulgatus,*

M. carneus, B. luteus, Sarcine alba, B. subtilis, Proteus vulgaris, B, syncyaneus, Cladothrix alba, Aspergillus niger, Penicillium glaucum, etc.

» Quelques microbes préfèrent certaines glucoprotéines : le streptocoque, le B. diphtérique, le B. du charbon, B. de la peste, *B. tetani,* le vibrion septique poussent très bien dans les milieux en C^8 et C^9. Le B. de la tuberculose préfère ceux en C^{10} et C^{11}.

» Quelques microbes, particulièrement exigeants, nécessitent une adaptation préalable, le méningocoque, par exemple; il en sera de même probablement pour le gonocoque.

» *En résumé :* presque tous les microbes, pathogènes ou non, poussent parfaitement dans les liquides où l'azote est exclusivement fourni par les glucoprotéines α. Il s'agit maintenant de profiter de cette facilité de prolifération pour faire une étude méthodique des produits élaborés par les microbes, les toxines surtout, tâche que la simplicité des milieux que j'indique facilitera sans doute. Je compte entretenir l'Académie des résultats obtenus dans cette voie. »

PHYSIOLOGIE. — *La structure et le fonctionnement du système nerveux d'un anencéphale.* Note de MM. N. **Vaschide** et Cl. **Vurpas.**

« Dans une Communication précédente [1], nous avons fait une étude psycho-physiologique des actes vitaux en l'absence totale du cerveau chez un enfant; nous voulons aujourd'hui, à propos de l'étude de l'anatomie fine du névraxe de cet anencéphale, poser quelques problèmes de physiologie. La nature a réalisé, dans ce cas, des expériences qu'il n'est pas possible d'obtenir dans les laboratoires. L'examen histologique a montré une dégénérescence manifeste et très avancée des cellules nerveuses sur tout le trajet du système nerveux, une absence totale du faisceau pyramidal, une conservation relative du système sensitif, un aspect à peu près normal des racines antérieures et postérieures, une absence totale des olives inférieures bulbaires, des parolives, des fibres arciformes et des corps restiformes.

[1] Vaschide et Vurpas, *Contribution à l'étude psycho-physiologique des actes vitaux en l'absence totale du cerveau chez un enfant* (*Comptes rendus*, 11 mars 1901). — *La vie biologique d'un anencéphale* (*Revue générale des Sciences*, n° 8, 30 avril 1901, p. 373-381, avec 4 figures).

» Nous avons relevé également les signes d'une inflammation extrêmement intense, caractérisée par une néoformation vasculaire, de la périartérite et de la périphlébite, des hémorrhagies abondantes au sein des tissus nerveux, une diapédèse très active autour des vaisseaux et dans l'intérieur du système nerveux. Les lésions inflammatoires étaient d'autant plus intenses et plus marquées que l'on se rapprochait davantage de l'extrémité supérieure du névraxe; elles allaient en décroissant d'intensité lorsque l'on descendait le trajet de la moelle. C'est là une question importante que nous signalons simplement aujourd'hui.

» Nous ne rappelons pas la description anatomique du système nerveux, ni les manifestations biologiques du sujet, observation relatée dans notre Communication précédente. Nous voulons simplement rapprocher nos constatations anatomiques des réactions biologiques pour poser quelques conclusions qui nous semblent dictées par les faits.

» 1. La disparition complète du faisceau pyramidal, malgré l'intégrité relative du faisceau sensitif, semble prouver qu'il puisse y avoir des mouvements spontanés ou associés en l'absence totale du faisceau pyramidal. Il semble surtout qu'ici le faisceau pyramidal ait eu un rôle manifestement inhibiteur et nullement dynamogène.

» 2. La dégénérescence des cellules nerveuses sur toute la hauteur du névraxe, coïncidant avec l'existence de réactions sensitivo-motrices parallèles, plaide peut-être en faveur de la conception qui n'accorde pas à la cellule nerveuse le rôle d'un centre possédant une fonction sensitivo-motrice.

» 3. La dégénérescence des cellules a coexisté avec l'absence à peu près totale des lésions des racines antérieures et postérieures, résultats conformes à ceux qu'ont observés MM. Joffroy et Achard [1] dans la paralysie infantile, dans laquelle ces auteurs n'ont pas trouvé d'altérations appréciables des racines antérieures. Les arborisations riches et délicates intramédulaires des fibriles des racines nous ont paru normales dans les cornes antérieures, comme dans les cornes postérieures.

» 4. Une intégrité à peu près parfaite du système musculaire, saisie par la conservation et l'exécution relativement bonne des mouvements et un

---

[1] Joffroy et Achard, *Contribution à l'anatomie pathologique de la paralysie spinale aiguë de l'enfance* (*Archives de Médecine expérimentale*, 1er janvier 1889, p. 57).

examen minutieux sur le vivant, a coexisté avec la dégénérescence des cellules nerveuses sur toute la hauteur du névraxe.

» 5. L'absence des corps restiformes et des fibres arciformes est naturelle avec la disparition du cervelet. L'absence de l'olive inférieure, ainsi que de la parolive, prouve la corrélation intime de ces formations avec le cerveau et le cervelet. Nos connaissances anatomo-physiologiques actuelles, rapprochées de cette constatation, semblent placer ces parties bulbaires surtout sous la dépendance du cervelet.

» 6. Nous avons relevé sur toute la hauteur du névraxe l'existence des cellules névrogliques augmentées de nombre et de volume. »

PHYSIOLOGIE. — *Conductibilité acoustique et audition*. Note de M. **Pierre Bonnier**, présentée par M. Lœwy.

« A propos d'une Note de M. Marage ([1]) sur le rôle des otolithes dans la conductibilité acoustique, je rappelais ([2]) que la conductibilité acoustique et l'audition n'avaient entre elles aucun rapport direct. Mon observation ne s'attaquait pas aux faits présentés par M. Marage, qui, d'ailleurs, n'avait pas abordé la question d'audition. Mes commentaires n'étaient donc pas des objections. J'ajoute que sa discussion ne les a pas réfutés.

» 1° « Que les otolithes, dit M. Marage, se trouvent en un point ou en un autre » du liquide de l'oreille interne, cela n'a aucune importance au point de vue de la » dissolution saline. »

» Les récipients endolymphatiques *sont presque totalement isolés l'un de l'autre*, et comme il n'y a d'otolithes que dans les récipients non auditifs, il se trouve que la conductibilité acoustique « que le rôle des otolithes est de maintenir aussi constante » que possible » est maintenue dans les parties non auditives et ne l'est pas dans les parties auditives. Il est donc vraisemblable que ce fait n'a non plus aucune importance au point de vue de l'audition, comme je le disais.

» 2° « De ce que la densité du liquide va en augmentant quand on s'abaisse dans » l'échelle animale (ce qui n'est pas exact; je ne parlais d'ailleurs que de l'importance » morphologique et fonctionnelle des formations otolithiques), on peut simplement » conclure que le liquide de l'oreille interne devient d'autant meilleur conducteur du » son que le système nerveux est moins parfait. » Serait-ce pour une raison analogue que l'oreille du vieillard tend à se calcifier à mesure que le nerf auditif s'affaiblit? Il

([1]) 29 avril.
([2]) 3 juin.

est évident qu'une oreille complètement calcifiée réaliserait le meilleur conducteur du son, et c'est peut-être pour cela qu'on la voit coïncider avec les surdités les plus profondes.

» Les meilleurs esprits se sont de tout temps attachés à la notion de conductibilité acoustique des milieux auriculaires, qui doivent cependant être rangés parmi les moins aptes à la conduction sonore. Dans l'oreille même, la paroi osseuse compacte sur laquelle reposent les papilles est infiniment meilleure conductrice du son qu'un liquide de densité 2, 18, comme le liquide labyrinthique.

» 3° Je n'ai pas non plus connaissance d'analyses *quantitatives* du liquide de l'oreille interne avant ou après la naissance; mais Wiedersheim observe que chez les Vertébrés, au moins pendant la vie embryonnaire, les conduits endolymphatiques sont remplis d'une bouillie calcaire.

» 4° « Au point de vue clinique, l'expérience de Gellé ne prouve nullement que, si » l'on augmente la densité du liquide labyrinthique, il devient *moins bon conducteur* » du son. » J'avais écrit : « L'épreuve de Gellé a pour effet de diminuer la capacité du » récipient labyrinthique par enfoncement de l'étrier, de tenir le liquide sous pres- » sion et de le rendre *meilleur conducteur*. Elle a également pour effet d'éteindre » l'audition. »

» 5° « On ne sait rien de certain sur ce qui se passe dans l'oreille interne pendant » l'audition. A-t-on affaire à des vibrations, à des transports de liquide en totalité, » ou simplement à des différences de pressions? Aucun fait n'est encore absolument » démonstratif. Malgré leur intérêt, les théories de M. Bonnier ne sont que des » théories : il est possible qu'elles ne soient pas exactes. »

» Une théorie peut être assurément exacte ou inexacte; il lui est impossible d'être autre chose qu'une théorie. La mienne repose sur des faits absolument certains, comme les suivants : *les liquides de l'oreille*, comme tous les autres, *sont incompressibles;* et s'ils sont refoulés d'un côté, ils refluent d'un autre si, comme c'est le cas, la chose leur est possible. Ceci est un fait exact *a priori*, et qui se constate d'ailleurs *de visu*.

» *La matière est douée d'inertie et d'élasticité;* le passage d'un ébranlement sollicite l'inertie moléculaire de tous les milieux de l'oreille, comme d'ailleurs de tous les points de notre corps, qui sont conducteurs du son aussi bien et souvent plus que l'oreille; mais quand l'ébranlement rencontre des milieux suspendus et susceptibles d'osciller en totalité, il peut solliciter leur inertie totale et leur imprimer des déplacements constatables à l'œil nu, ce qui est le cas pour les milieux auriculaires.

» On sait donc, d'une façon certaine, qu'il y a dans l'oreille des vibrations et des transports de liquide en totalité, et même aussi des différences de pressions, puisque le passage de tout ébranlement se traduit par des variations de pressions. Ajoutons que l'expérimentation et la clinique montrent que tout ce qui augmente la conductibilité acoustique de l'oreille tend à supprimer l'audition, ainsi que tout ce qui diminue la faculté d'oscillation totale des milieux suspendus. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur la source intermittente de Vesse, près de Vichy.* Note de M. F. PARMENTIER.

« Parmi les nombreuses sources d'eaux minérales qui ont été découvertes soit à Vichy, soit aux environs de cette station balnéaire, il y en a une qui mérite, à notre avis, une attention particulière. C'est la source de Vesse, située tout près de Vichy, sur la rive gauche de l'Allier, à peu près à 500^m du pont jeté sur cette rivière.

» Cette source a été obtenue au moyen d'un forage qui a atteint 115^m de profondeur. Tandis que toutes les autres sources, obtenues au moyen de travaux poussés à des profondeurs variables, ont un débit continu et à peu près constant, celle-ci ne jaillit que d'une façon intermittente : trois fois dans un espace de temps compris entre vingt-cinq et vingt-sept heures.

» Voici ce qu'on observe : à des heures prévues assez sûrement par le propriétaire de la source on entend, dans le tuyau qui a été introduit dans le trou de forage, un léger bruissement, puis un bruit plus fort, et à la surface de l'orifice on constate qu'il y a émission abondante d'acide carbonique. On peut s'en rendre facilement compte par les phénomènes de réfraction qu'on constate. Puis brusquement il se produit une éruption abondante d'eau minérale, sous la forme d'une vaste gerbe qui en peu d'instants atteint une hauteur de 7^m à 8^m. L'éruption dure à peu près exactement une heure. La hauteur de la gerbe liquide diminue ensuite assez rapidement, puis tout rentre dans le calme. L'eau redescend dans le tuyau de forage jusqu'à une profondeur de 16^m, et il faut attendre une apparition nouvelle du phénomène pendant un temps qui varie entre huit et neuf heures.

» Jusqu'ici cette source n'était considérée que comme une curiosité et l'on n'avait pas fait une analyse complète de son eau au point de vue d'une exploitation. Cependant le débit en est considérable et on l'estime à 18000^{lit} et même 20000^{lit} par éruption. Le nouveau propriétaire de la source a pensé que cette eau pouvait être utilisée comme eau minérale, et il nous a demandé d'en faire l'analyse. Voici ce que nous avons trouvé pour sa composition minérale par litre :

Résidu minéral	5,354
Acide carbonique libre	1,046
» combiné	3,691
Acide chlorhydrique	6,352
» sulfurique	0,147
» arsénique	0,0015

Acide phosphorique	0,003
Silice	0,0775
Protoxyde de fer	0,002
Chaux	0,135
Magnésie	0,048
Potasse	0,117
Soude	2,778
Lithine	0,008
Alumine	traces
Matières organiques	néant

» On voit que, comme minéralisation et surtout comme teneur en bicarbonate de soude, cette source peut rivaliser avec toutes ses voisines. Son examen au point de vue bactériologique nous a montré qu'elle est absolument stérile. Le fait saillant qu'elle présente, c'est sa conservation parfaite. Tandis que la plupart des eaux minérales du bassin de Vichy se troublent après leur embouteillage par les procédés ordinaires, celle-ci reste, même mise dans des bouteilles blanches, d'une limpidité parfaite. Nous en avons conservé pendant plusieurs mois sans pouvoir constater la moindre altération. Cependant sa température, qui est de 31°, est assez élevée. »

A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures et demie.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 8 juillet 1901.

Les carbures d'hydrogène, 1851-1901. *Recherches expérimentales*, par M. Berthelot, Membre de l'Institut : t. I. *L'Acétylène : Synthèse totale des carbures d'hydrogène;* t. II. *Les carbures pyrogénés. Séries diverses;* t. III. *Combinaisons des carbures d'hydrogène avec l'hydrogène, l'oxygène, les éléments de l'eau.* Paris, Gauthier-Villars, 1901; 3 vol. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

La théorie du pétiole dans la fleur, par le Dr D. Clos, Correspondant de l'Institut. (Extrait des *Mémoires de l'Académie des Sciences, Inscriptions et Belles-Lettres de Toulouse,* 10e série, t. I.) 1 fasc. in-8°.

La viviparité dans le règne végétal, par M. le Dr D. Clos. (Extrait du *Compte rendu du Congrès international de Botanique à l'Exposition universelle de* 1900.) 1 fasc. in-8°.

De l'indépendance fréquente de stipules, bractées, sépales et pétales stipulaires, par le Dr D. Clos. (Extrait du *Compte rendu du Congrès international de Botanique à l'Exposition universelle de* 1900.) 1 fasc. in-8°.

Analyses électrolytiques, par Ad. Minet. Paris, Gauthier-Villars, Masson et Cie, s. d.; 1 vol. in-16. (Présenté par M. Berthelot.)

Galvanoplastie et Galvanostégie, par Ad. Minet. Paris, Gauthier-Villars, Masson et Cie, s. d.; 1 vol. in-16. (Présenté par M. Berthelot.)

Annales médico-psychologiques; rédacteur en chef : Dr Ant. Ritti; 8e série, t. XIV, n° 1. Paris, Masson et Cie, 1901; 1 fasc. in-8°.

Recherches sur les dérivés monocarbonés, par Louis Henry. (Extrait du *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, classe des Sciences, 1900.)

Versuche über eine electrochemische Mikroscopie und ihre Anwendung auf Pflanzphysiologie, von Rudolf Kohn. Prague, 1901; 1 fasc. in-8°.

Rabies : its cause, frequency, and treatment, by D.-E. Salmon, s. l. n. d.; 1 fasc. in-8°.

Recherches sur la constitution physico-chimique du grain de chlorophylle, par M. Tsvett. Kazan, 1901; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Ueber den Brushit von der Insel Mona (zwischen Haïti und Portorico), von C. Klein. Berlin, 1901; 1 fasc. in-8°.

Sui campi elettromagnetici e particolarmente su quelli creati da cariche elettriche o da poli magnetici in movimento, prof. Augusto Righi. Bologne, 1901; 1 fasc. in-4°.

Geological litterature added to the Geological Society's library during the year ended december 31st, 1900, compiled by the assistant-librarian and edited by the assistant-secretary. Londres, 1901; 1 vol. in-8.

Annual Report of the Smithsonian Institution, 1899. Washington, 1901; 1 vol. in-8°.

Report of the chief of the Weather Bureau 1899-1900. Washington, 1901; 1 vol. in-4°.

Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, t. XXXIII, 2e partie, Genève-Paris, 1899-1901; 1 vol. in-4°.

Pubblicazioni del Reale osservatorio di Brera in Milano, n° XLI. Milan, 1901; 1 fasc. in-4°.

Atti della Reale Accademia delle Scienze fisiche e matematiche, serie seconda, vol. X. Naples, 1901; 1 vol. in-4°.

Bulletin of the Philosophical Society of Washington, vol. XIII, 1895-1899, Washington, 1900; 1 vol. in-8°.

The Museum of the Brooklyn Institute of Arts and Sciences. Science Bulletin, vol. I, n° 1. New-York, 1901; 1 fasc. in-8°.

Technology Quarterly and Proceedings of the Society of Arts, vol. XIV, n° 1, march, 1901; Boston, Mass.; 1 fasc. in-8°.

The Kansas University Quarterly; vol. VIII, 1899; vol. IX, nos 1-3, 1900. Lawrence, Kansas; 7 fasc. in-8°.

The Geographical Journal, including the proceedings of the Royal Geographical Society; vol XVIII, n° 1, july 1901. Londres, 1 fasc. in-8°.

Philosophical Society of Washington. Bulletin, vol. XIV, p. 1-166. Washington, 1901; 7 fasc. in-8°.

Transactions of the South African Philosophical Society, vol. XII, pp. 1-553. Cape-Town, 1901; 1 vol. in-8°.

Mittheilungen aus der medicinischen Facultät der kaiserlich-japanischen Universität zu Tokio; Bd V, n° 1. Tokio, 1901; 1 fasc. in-8°.

Der Grossbetrieb. I. Jahrgang, Num. 1. Juni, 1901; Berlin; 1 fasc. in-8°.

The Kansas University Quarterly, vol. VIII, 1899; vol. IX, n° 1-2, 1900. Lawrence, Kansas; 3 fasc. in-8.

The Geographical Journal, including the proceedings of the Royal Geographical Society; vol XVIII, n° 1, juillet 1901. Londres; 1 fasc. in-8.

Philosophical Society of Washington. Bulletin, vol. XIV, p. 1-162. Washington, 1901; 7 fasc. in-8.

Transactions of the South African Philosophical Society, vol. XII, pp. 1-xxx. Cape-Town, 1901; 1 vol. in-8.

Mittheilungen aus der medicinischen Facultät der Kaiserlich-Japanischen Universität zu Tokio; Bd V, n° 1. Tokio, 1901; 1 fasc. in-4.

Der Grundstrich. I. Jahrgang, Nos. 1. Juni, 1901; Berlin; 1 fasc. in-8.